

岩石礦物礦床學

第十一卷 第一號

(昭和九年一月號)

研究報文

人工テルル化銅の顯微鏡的性質と天然

テルル銅礦との比較……………理學博士 渡邊萬次郎

硫砒銅礦(Cu_3AsS_4)の結晶構造(2)……………理學士 高根勝利

日本礦物誌(第三版)資料(其一)……………東京帝國大學礦物學教室

評論及雜錄

日本產雲母族瞥見……………理學士 吉木文平

抄 錄

礦物學及結晶學 輝蒼鉛礦につきて 外8件

岩石學及火山學 玄武岩の熱水分解 外9件

金屬礦床學 礦脈の形成と礦液の壓力との關係 外5件

石油礦床學 水の積動による石油移動速度の影響 外5件

窯業原料礦物 礬土珪酸耐火物の物理化學的論叢 外2件

石 炭 骸炭成生の機構 外3件

會報及雜報

東北帝國大學理學部岩石礦物礦床學教室內

日本岩石礦物礦床學會

The Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists.

President.

Shukusuké Kôzu (Editor in Chief), Professor at Tôhoku Imperial University.

Secretaries.

Manjirô Watanabé (Editor), Professor at Tôhoku Imperial University.

Junichi Takahashi (Editor), Professor at Tôhoku Imperial University.

Seitarô Tsuboi (Editor), Professor at Tôkyô Imperial University.

Assistant Secretary.

Bumpei Yoshiki, Lecturer at Tôhoku Imperial University.

Treasurer.

Katsutoshi Takané, Lecturer at Tôhoku Imperial University.

Librarian.

Tsugio Yagi, Assistant at Tôhoku Imperial University.

Members of the Council.

Nobuyo Fukuchi, Ex-Chief Economic Geologist of Furukawa Mining Co.

Takeshi Hirabayashi, Professor at Tôkyô Imperial University.

Viscount Masaaki Hoshina, Member of Diet.

Tsunenaka Iki, Professor at Tôkyô Imperial University.

Kinosuke Inouye, Ex-President of Ryojun College of Engineering.

Tomimatsu Ishihara, Professor at Tôhoku Imperial University.

Nobuyasu Kanehara, Director of Imperial Geological Survey of Japan.

Ryôhei Katayama, Chief Economic Geologist of Nippon Mining Co.

Takeo Katô, Professor at Tôkyô Imperial University.

Shukusuké Kôzu, Professor at Tôhoku Imperial University.

Atsushi Matsubara, Professor at Kyôto Imperial University.

Tadaichi Matsumoto, Professor at Kyûshû Imperial University.

Motonori Matsuyama, Professor at Kyôto Imperial University.

Shintarô Nakamura, Professor at Kyôto Imperial University.

Seijirô Noda, General Manager of Asô Co.

Takuji Ogawa, Professor Emeritus at Kyôto Imperial University.

Yoshichika Oinouye, Chief Geologist of Imperial Geological Survey of Japan.

Ichizô Omura, Chief Economic Geologist of Nippon Oil Co.

Yeiirô Sagawa, Chief Economic Geologist of Mitsui Mining Co.

Toshitsuna Sasaki, General Secretary of Furukawa Mining Co.

Isuzu Sugimoto, General Manager of Furukawa Mining Co.

Junichi Takahashi, Professor at Tôhoku Imperial University.

Korehiko Takenouchi, President of Nippon Mining Co.

Hidezô Tanakadaté, Lecturer at Tôhoku Imperial University.

Shigeyasu Tokunaga, Professor at Waseda University.

Yaichirô Wakabayashi, Ex-Chief Mining Engineer of Mitsubishi Mining Co.

Manjirô Watanabé, Professor at Tôhoku Imperial University.

Mitsuo Yamada, Professor at Tôhoku Imperial University.

Abstractors.

Kenjirô Katô

Osatoshi Nakano,

Junichi Takahashi,

Junichi Ueda,

Bumpei Yoshiki,

Yoshinori Kawano,

Tadahiro Nemoto,

Katsutoshi Takané,

Manjirô Watanabé,

Rensaku Suzuki,

Kunikatsu Seto,

Shizuo Tsurumi,

Shinroku Watanabé

Tsugio Yagi,

岩石礦物礦床學

第十一卷 第一號

昭和九年一月一日

研究報文

人工テルル化銅の顯微鏡的性質 と天然テルル銅礦との比較

理學博士 渡邊萬次郎

緒言

テルル化銅の合成に就ては、從來多くの實驗あり、1826年 Berzelius¹⁾は既にテルルと銅とを混和熔融して、淡赤色の合金を得たれどその本質を明らかにせず、その後1868年、Parkman²⁾氏はテルルを醋酸銅の溶液中に4~5時間煮沸して、組成 Cu_2Te_3 に近き黑色粉末を得、若しその代りに硫酸銅を用ふれば、 CuTe に相當する黑色粉末を得と記載せるも、これらは果して一定の化合物なりしや否や明かならず。

然るにその後 Margottet³⁾は銅とテルルとの混合物を窒素ガス中に赤熱して CuTe を得、Brauner⁴⁾ また炭酸ガス中にて、銅にテルルの蒸氣を通じて之を得たりと記載せり。

1) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 8 (1826), p. 411.

2) T. Parkman, Am. J. Sci., II, 33, (1868), p. 335.

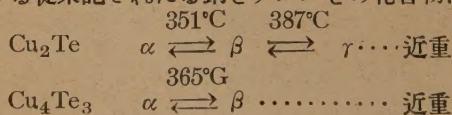
3) J. Margottet, Comp. Rend., 84 (1877), 1293.

4) B. Brauner, Jour. Chem. Soc. 55 (1899), 382.

然れども、この種の研究中最も詳細なるは、京都帝大近重眞澄博士¹⁾の獨逸滞在のものにして、氏に據れば、銅とテルルとの二成分系中には Cu_4Te_3 及び Cu_2Te の二種の化合物を有し、四三テルル化銅即ち Cu_4Te_3 (Cu39.92%) は 365°C を界に二像を成し、その低温種 $\alpha\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ は、之を 365°C 以上に熱すれば、その性質を變じて $\beta\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ となり、更に 623°C に於て incongruent melting を開始し、 Cu_2Te を主とする固溶體と、 $\text{Te}_{67.3}\text{Cu}_{32.7}$ なる融體とに分離す。之に對してテルル化第一銅即ち Cu_2Te (Cu49.9%) は、 351°C 及び 387°C を界として、 α , β , γ の三像に屬し、 855°C に於て熔融すれども、若し余分のテルルあればその組成は $\text{Cu}_{45}\text{Te}_{55}$ に相當するまで之を固溶體と成し、この結果、 $\alpha\sim\beta$ 兩 Cu_4Te_3 間の遷移點は 334°C まで低下すと稱せらる。

この外 Tibbals²⁾ 氏は硫酸銅の水溶液を Na_2Te 及び Na_4Te_3 と共に熱して、それぞれ CuTe 及び Cu_2Te_3 を得たりと記し、水溶液中よりテルル化銅の生ずる場合を示せり。

以上を要する從來記されたる銅とテルルとの化合物は、



$\text{CuTe} \cdots \cdots \text{Parkman, Tibbals, Margottet, Brauner}$

$\text{Cu}_2\text{Te}_3 \cdots \cdots \text{Parkman, Tibbals}$

の諸種にして、このうち始めの兩化合物は、容易にそれらの成分に相當する融體より晶出し、 $\text{Cu}:\text{Te}$ 二成分系熔融曲線の形狀、電氣抵抗と組成との關係を示す曲線の形狀等によりて、その存在は既に確證せらるれども、後の兩

1) M. Chikashige, Zeit. anorg. Chem. 54 (1907), 50.

2) C. A. Tibbals, J. Am. Chem. Soc., Vol. 31 (1909), 902.

者は主として水溶液中より得られ、近重氏の示せる $\text{Cu}:\text{Te}$ 二成分系熔融曲線に於ては全然それらの存在を示さず、少なくともその熔融點に於ては不安定なるものと認めざるべからず、しかも果して低温度にては安定なる化合物なりや、或は單に Cu_2Te または Cu_4Te_3 と、餘分の Te との混合物に外ならざるかすら、未だ確證せらるゝに至らず。

翻つて、天然に於けるテルル化銅の現出を見るに、從來知られたるもの極めて稀にして、僅かに 1903 年、Ford¹⁾ が Colorado 州 Vulcan に近き Good Hope mine より發見せる紫赤色テルル銅礦即ち rickardite と、1927 年同じく Good Hope mine 産礦物中から、Crawford²⁾ の發見せる灰白色テルル銅礦、即ち weissite との二種あるに過ぎず、しかもそれらは同地以外に未だ全然發見せられず、僅かに顯微鏡下に於て、rickardite と認めらるゝものが、最近著者の觀察によつて、北海道手稻礦山産金礦中に發見せられたるに過ぎず。これに就ては次號に詳報せらるべし。

Good Hope mine は Colorado 州の中部 Gunnison Co. に屬し、Denver & Rio Grand 線 S. Iola 驛の南方 18 哩、前寒武利亞紀結晶片岩及び白堊紀水成岩中に發達する合金銀硫化鐵礦脈にして、Ford Crawford 兩氏によれば、主として黃鐵礦より成るが、上部には硫黃を伴ひ、下部には文字テルル礦(sylvanite)テルル金銀礦(petzite)等と共に、天然テルル礦を産し、往々長さ 6 吋、重さ 2 封度に達するレンズ狀の塊を成して産す。Rickardite はこれに混じて特有の紫赤塊を成し、weissite は一見 petzite に類する塊を成して出づ。この外 Ford は硫安鐵礦(berthierite)の存在を記した恐らくはヴァナヂウム雲母(roscolite)と思はるゝ綠褐色雲母を伴ふを記せり。

右のうち、rickardite³⁾ は Ford の化學分析によれば、組成第一表の如く、 Cu_4Te_3 ($\text{Cu} 40.51, \text{Te} 59.49\%$) に一致し、

1) W. E. Ford, An. J. Sei, IV, 15 (1903), p. 69.

2) W. P. Crawford, ds, V, 13 (1927), p. 345.

3) その採集者 T. A. Rickard 氏に因みて命名せらる。

また weissite は Crawford の分析によれば、組成第二表の如きを以て、氏はこれを Cu_5Te_3 なる新化合物と認めたり。

第 壹 表

	I	II	平 均	原 子 比
Cu	40.68	40.81	40.74	6469=4.00
Te	59.36	59.06	59.21	4737=2.93
合 計	100.04	99.87	99.95	

第 貳 表

	I	II	平 均	原 子 比
Cu	45.72	45.97	45.845	7163=5.00
Te	54.05	53.89	53.970	4233=2.95
合 計	99.77	99.86	99.815	

之を要するに天然産テルル化銅礦には、從來次の二種類知る。

Rickardite, Cu_4Te_3 by Ford.

Weissite, Cu_5Te_3 by Crawford.

即ち前者は近重氏の合成したる四三テルル化銅と同一組成を有すれども後者に相當する化合物は、人工的には未だ記載を見るに至らず。

以上のうち、rickardite、及び weissite は、共に塊狀の集合をなし、結晶形を知らるゝに至らず、たゞ兩者とも Farnham²⁾ に據れば、反射顯微鏡下に anisotropic なるを知られ、且つその種々の試藥に對する反應に關し、前者に就ては、Murdoch³⁾ 氏、Davy, Farnham⁴⁾ 兩氏、Farnham⁵⁾ 氏單獨等により、後者に就て

1) Good Hope 礦山主にして、本礦の發見者なる Louis Weiss 氏に因みて命名せらる。

2) C. M. Farnham, Determ. opaque Min., New York 1931.

3) J. Murdoch, Micr. Determ. opaque Min., New York, 1916.

4) W. M. Davy, C. M. Farnham, Micr. Examin. Ore Min., New York 1920.

5) C. M. Farnham, op. cit.

は Farnham 氏によつて記載せらるゝに過ぎず、之に對して人工テルル化銅に就ては、 Cu_4Te_3 が近重氏によつて反射顯微鏡下に紫色柱狀と記載せられ、 Cu_2Te が同じく灰白色粒狀と記載せられたるのみにて、それ以上の性質を知り難く、従つて、前記種々なるテルル化銅礦と、人工テルル化銅との關係に就ては、之を充分確かめらるるに至らず。

仍て筆者は先づ近重氏の方法により、 Cu_4Te_3 、 Cu_2Te 及びその固溶體を合成し、その研磨面に就て反射顯微鏡下に觀察し、その結果を、rickardite 及 weissite に關する記載と比較し、それらの間の關係を推定せる結果、rickardite は Cu_4Te_3 の低温極、即ち $\alpha\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ に一致し、weissite は Cu_2Te を主とする固溶體中、最もテルルに富めるものの低温種に一致することを知れり、次に聊かそれらの點を記載すべし。

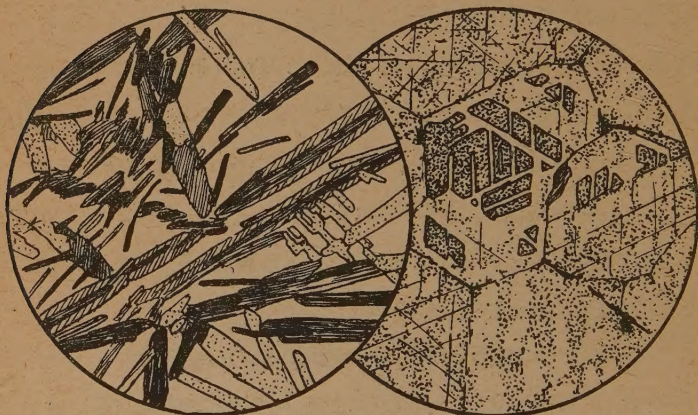
人工 Cu_2Te 及びその固溶體と weissite.

銅 0.05 gr, テルル 0.05 gr. 即ち Cu 1 原子, Te 2 原子の割合に兩者を混じこれを内徑約 3 mm の細長き閉管底に收め、バーナーの火にて熱すれば、容易に融けて小球となり、これを冷せば暗灰色の固體となる。之を秤量するに重量の變化殆んどなく、兩成分はそのまゝ前記の割合を以て含まるゝを知れども、之を研磨して反射顯微鏡下に檢すれば、唯一種の物質より成るを常とす。これ即ち近重氏の詳細に論じたる Cu_2Te にして、一見灰白色均質なれども、直交ニコル下に非等方質細粒の集合より成るを常とす。

然るにこれを硝酸を以て腐蝕すれば、これらの細粒とは關係なく、一層大なる結晶粒の集合と化し、各粒それぞれ規則正しき劈開線に貫ぬかる。之によつて、この物質は先づこの種の粗粒質結晶の集合として晶出し、その各粒が更にその後の變化によつて、細粒の集合と化せるを知る。劈開はその形狀によつて正八面體のものと推定せられ、且つ試料の或るものに於ては、全然等方質の部分が、この劈開線にそつて、非等方質細粒にの集合に貫かれ

たるまゝ、結晶の内部に残存する場合あり(第1圖右参照)、之によつて、元來等軸晶系のものが、その後温度の低下によつて、等軸晶系以外のものに變化したるものと認む可し。

第 一 圖



Cu_4Te_3 (左)及び Cu_2Te (右)の直交ニコール下の相貌を表はす模式圖(寫眞より透寫圖式化せるもの)

この現象は Cu_2Te と類似の化學式を有する Ag_2Te 並に Cu_2S に就ても既に充分確かめられたる所にして、それらに於てはその高温極は等軸晶系、低温種は斜方晶系に類す。

次に前記の Cu_2Te に就て、種々の試薬に對する反應を顯微鏡下に觀察するに、等方質の部分も、非等方質の部分も殆んど何等の變化なく、次に記すが如し。

HNO_3 (1:1) 5~10 秒前後にて急に盛んに泡沸して褐色となり、之を水洗すれば淡褐乃至灰白と變じ、明かなる劈開を現はし、拭へど變化なし。

KCN (飽和) 直ちに暗灰色となり、黑色沈澱物を生じ、20 秒内外にて早くも劈開を示す。洗へど變化なく、拭へばその面粗雜となる。

HCl (濃) 20 秒前後にて少しく褐色を帶び、洗滌擦摩後も變化なし。

KOH (同) 30 秒前後にて褐色を呈し、洗滌拭摩すれば淡褐となる。

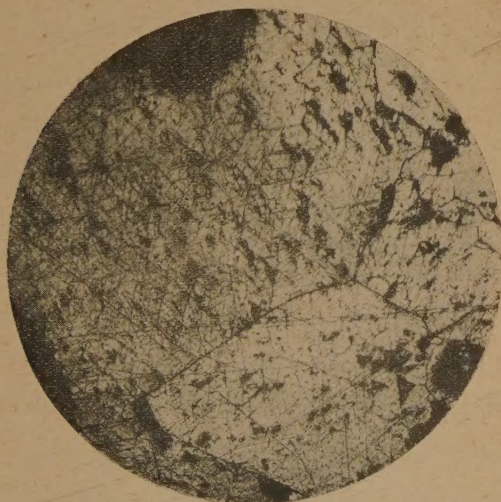
FeCl_3 (同) 40 秒前後にて淡褐を帶び、劈開を現はし、拭へど大差なし。

HgCl_2 (飽和) 直ちに黒變し、20 秒前後にて洗へばなほ暗褐を呈すれども、拭へば急に復す。

しかるにこれらの反應は、Farnham 氏が Vulcan 産 weissite に関して記載したる所と殆んど完全に一致す。たゞ Weissite が Te 54% を含み、組成は Cu_5Te に相當するに反し、 Cu_2Te は Te 約 50% を含むの差あるのみ。

然れども、 Cu_2Te が餘分の Te を固溶體として含み得ることは、近重氏の

第 二 圖



Cu 50%, Te 50 を混和熔融せるものの研磨面を
硝酸にて腐蝕せるもの (×50)

既に實驗的に證せる所にして、その Cu_4Te_3 と共存する場合には、Te 約 55% に達す。仍て筆者もこれに相當する混合物を熔融凝固せしめ、その產物を前記の如く檢せるに、依然として全然均質にして、純粹なる Cu_2Te と殆ん

と何等の相違なし。これによつて筆者は Cu_2Te が約 5% の Te を固溶體として餘分に含むも、その性質殆んど變化なく、常に天然に於ける weissite に一致するを知れり。而してこの固溶體こそ、weissite の組成として Crawford の發見せる所と一致し、これを同氏の如く Cu_5Te_3 なる獨立の化合物として Cu_2Te と別種のもものと認むることは不合理にして、單に Cu_2Te が rickardite 即ち Cu_4Te_3 と共存する關係上、これと平衡を保つ迄余分の Te を固溶體として含めるものと認むべし。Farnham 氏がこの礦物と rickardite の著るしき相違を自ら記載しつゝ、これを rickardite¹⁾ を主とする單純なる混合物かと疑へるが如きは、その意を捕捉するに苦しむ。

更に進んで weissite が、 Cu_2Te を主とする固溶體中、近重氏の示せる α , β , γ 三種の何れに相當するやに就ては、こゝに斷言し難けれども、融體中より始めて生ずるもの即ち γ 種が、等軸晶系に屬することは、先に記せるが如くにして、weissite に見らるゝが如き非等方性は、この等軸種より後に變生する低温種、即ち近重氏の α 或は少なくとも β 種に相當するを示すものと認むべく、たゞ weissite が始めよりこの形にて生ぜりや、後にこの形に變ぜるやは、その結晶學的外形も、劈開も明かならざる今日に於て、之を推定するに難く、その唯一の資料は產出狀態あるのみなれども、その產出がテルルの融點 438°C 以上の高温ならざりしは、天然テルル礦と伴なつて產する事實によつて明かなるべし。

人工 Cu_4Te_3 と rickardite

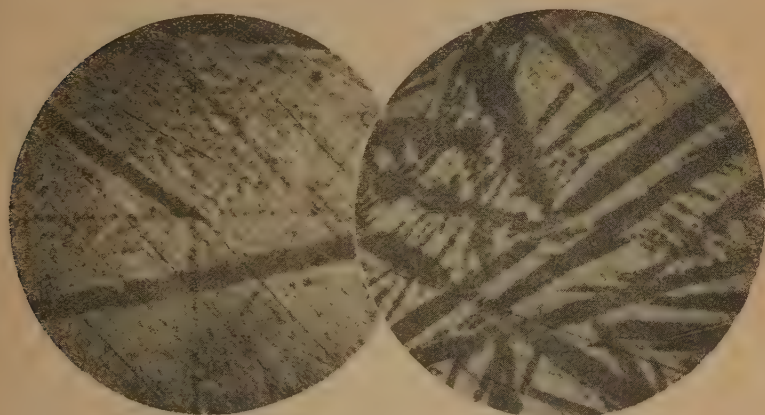
次に Cu 40%, Te 60%, 即ち Cu 4 原子, Te 3 原子の割合に温和熔融すれば、これまた全部一樣の化合物を得れども、その性質前記の Cu_2Te またはその固溶體と一變し、反射顯微鏡下に紫赤色乃至青灰色の多色性を有す。これ即ち近重氏の詳述せる Cu_4Te_3 と認むべく、等軸晶系以外のものなる

1) C. M. Parnham, op. cit.

は明かなれども、その結晶系を定め難し。

然るに更にテルルを加へ、Cu 27%, Te 73%を混和熔融せるものを反射顕微鏡鏡下に觀察するに、紫青色柱狀の結晶と、その間隔を充墳する共晶的混合物(eutectic mixture)とより成り、之を同一組成の融體より得たるものに就て近重氏の詳述せる所と對比すれば、柱狀の結晶は Cu_4Te_3 、その間隙は Cu_4Te_3 と Te との共晶に外ならず。

第 三 圖



Cu 27, Te 73%を混和熔融せるものの研磨面

(右 16 倍, 左 50 倍)

黒色部 Cu_4Te_3 . 白色部テルル

(Cu_4Te_3 の色の部分的變化はこの寫眞にては表はれず)

然れども、之を仔細に觀察すれば、この柱狀の結晶は、外部と内部とにて性質を異にし、内部は前記の粒狀 Cu_4Te_3 と同様、紫赤色乃至青灰色の多色性を有すれども、橙黄色 又は淡黄色を呈する場合なし。然るに外部は青灰色乃至紫褐色より、橙黄色乃至淡黄色に亘る多色性を有し、紫赤色を呈する場合なし。この對照はニコルの振動方向と、結晶の延長方向との一致せる場合に最も明瞭にして、屢々内部は紫赤色、外部は淡黄色を呈す。然るにそ

の位置直角なれば、内部は紫赤色或は青灰色、外部は紫褐色乃至黃褐色にして、その對照著るしからず。

この對照はまた直交ニコル下に於て、結晶の延長方向がニコルと 45° の場合に著るしく、共に烈しき非等方性を示せども、内部は暗紫赤色乃至濃紅色を呈すれども、淡黃或は青綠色を示さざるに反し、外部は屢々鮮麗なる淡黃乃至淡青綠色を呈することあり、但しこの際ニコルの相互になす角が變化すればこれらの色も激變する故注意を要す。

時にはまた柱狀結晶の内部まで、外部同様の性質を有する細柱の集合と化せる場合あり。更にこれらの柱狀結晶の間隙を充たし、その間に散在する針狀の小結晶、並に共晶混合體中の紫青種は、その性質よく柱狀結晶の外部を成すものと一致す。

これによつて推定するに、柱狀結晶の部は最も早く晶出したる部分、即ち Cu_4Te_3 の高温種 β にして、その外部並にそれらの間隙に生ぜるものは、後に生ぜる低温種、即ち $\alpha\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ と認むべく、兩者の遷移點は近重氏によれば、 365°C 、テルルとの共晶點は 344°C なるを以て、凝結の初期に β 種、その末期に α 種を生ずるは、極めて當然の現象と言ふべし。換言すれば紫赤色乃至青灰色の部分は $\beta\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ 、紫褐色乃至淡黃色の部分は之を $\alpha\text{-Cu}_4\text{Te}_3$ と認むべく、高温に於て晶出し終れる前記粒狀の Cu_4Te_3 が前者に屬し、共晶點にて晶出したる共晶體中の Cu_4Te_3 が後者に屬するは、これまた當然の現象と言ふべし。

これらの結晶系に就ては、未だ明かならざれども、柱の延長方向に消光しその横斷面にて常に暗黒なる事實により、之を一軸晶のものと推定するに難からざるべく、且つその横斷面の形狀、腐蝕に際して現はる、劈開等によつて推定するに、 α 、 β 兩種とも、六方晶系に屬するが如く思考せられ、この點にては兩種の差別を明かにせず。

種々の試薬に對する反應に於ても、かれらの兩變種の區別は本質的ならずして、たゞその程度の多少の差と、元來の色の相違に基づき、色の變化に多少の相違あるのみにして、即ち大體次の如し。

HNO_3 (1:1) 次第にその色を赤變し、盛んに泡沸して暗灰色の沈澱に被はれ、内部は特に甚だし。これを水洗すれば沈澱物をやゝ失なへども、始めの色を失なつて淡灰となり、特に外部は清淨となり、柱の延長方向に對して對照的に交はる明かなる劈開を生じ、その形狀と菱面體に平行なるかの感を與ふ。

KCN (10%) 液は直ちに紫赤色を帶び、色は少しく減少するに過ぎざれども、表面は汚濁して暗褐色の沈澱を呈し、紫赤色の部分に一層甚だし。この場合にも黃色種には屢々二組の劈開を生ず。

HCl (濃) 紫赤種は蒼灰色に、黃色種に帶黃灰色に褪色す。

FeCl_3 (濃) 紫赤種は暗青色に、黃色種は淡灰色に色を變ず。

KOH (濃) 紫赤種は褐赤色に變すれども、洗へば舊に復し、淡黃種には殆んど變化を認め難し。

HgCl_2 紫赤種は天青色に變化すれど、淡黃種は青灰色乃至紫灰色に變化し、方向による色の變化は殆んど全く失はる。

これらの變化並に顯微鏡下の色、非等方性の狀態等は、Murdoch, Davy-Farnham, Furnham 等が Vulcan 産 rickardite に就て記す所とよく一致すれども、それらの記載は多色性及び反射干涉色と結晶研磨面の方向との關係を明記せざるため、前記 α , β 兩種の何れに一層類似するかは之を充分明かにせず。たゞその色の記載に於て、これの諸學者の記載と余等の觀察との間には第三表の如き比較を見る。

即ち反射光線下の色に於て、Murdoch の rickardite は $\alpha \text{Cu}_4\text{Te}_3$ に一致し、低温種に屬するを示せども、他は單に purple と記せるのみにして、 α , β

何れに對しても或る程度まで適用せらる。遺憾ながら筆者は未だ original rickardite を自ら觀察するを得ず、ここには單に Murdoch 氏の記載に従ひ、

第 三 表

種 類	觀 察 者	平面反射光線下	直交ニコル下
Rickardite	1) Murdoch	microscopically mottled with bluish and yellowish patches.
	Davy-Farnham 2)	purple
	Farnham 3)	purple
α - Cu_4Te_3	Watanabe-Nakano	淡黄～紫褐或は紫青 (鮮紫赤を認めず)	暗紫～濃紅 (淡黄乃至綠を示さず)
β - Cu_4Te_3		紫赤～青灰或は紫青 (黄色を認めず)	暗褐～橙黄又は 淡黄、綠青等

之を α - Cu_4Te_3 と固定し得るに過ぎず、若し本礦が始より之に屬すとすば、 365°C 以下の成生物たるを明かにすべけれども、果して其性質が初成的に然るや、或は始め β 種として生ぜる後、後成的に之に化せりやは明かならず。

要 約

1. Cu_2Te 及び Cu_4Te_3 に相當する組成の均質體は、それらの割合に相當する Cu 及び Te の混和熔融によりて容易に生じ得べく、それぞれ獨立の化合物たること、既に一般に認めらるゝ所なり。

2. Cu_2Te に更に約 5% の Te を加へて混和熔融するも均質體を生じ、その化學的性質 Cu_2Te と殆んど變化なく、之を Cu_2Te を主とする固溶體と認むべし。

3. Cu_2Te 及びその固溶體は、高温に於て等軸晶系、低温に於て等軸以外恐らく斜方晶系に屬す。

4. Crawford 氏の記せる weissite の組成並に Farnham 氏の記せるその顯微鏡的性質はよくこの固溶體の低温種と一致し、これを必ずしも Cu_5Te_3

(1)~(3) op. cit.

なる化合物と認むるを要せず。但しこの礦物が、始めより低温種として生ぜりや否やは明かならず。

5. Cu_4Te_3 は高温種と低温種とにより、その光學性を異にすれども、化學的には殆んど變化なし。その結晶は共に六方晶系に屬するが如きも明かならず。

6. Ford 氏の記せる rickardite はその組成 Cu_4Te_3 に一致し、Murdoch, Davy, Farnham 等の記せるその顯微鏡的性質またよく Cu_4Te_3 中の低温種に一致す。但しこれまた始めより低温種として生ぜりや否やは不明なり。

本研究に用ゐたる材料は、學術振興會による學術研究補助金によつて求められたり。

Enargite ($\text{Cu}_3\text{As S}_4$) の結晶構造 (2)

理 學 士 高 根 勝 利

結 晶 構 造 の 決 定

3 Cu, Au, 4 S を本礦の空間群 V_h^{12} の對稱條件を満足する如く排列せしむるには As に相當する一同價點を見出し得ざるを以つて 2 Cu, CuAs, 4 S とするか、4(Cu, As), 4 S とするかとの二つの場合を考へ得べし。次に先づ 2 Cu AsCu, 4 S なる場合につきて考察せん。之等の計算に當りては Pauling 及び Sherman¹⁾ の計算せる廻折能數値を使用せり。

1) 2 Cu, CuAs, 4 S なる組合せに於て 2 Cu, CuAs を二同價點 a, b, c 及び d の何れかに位置させて、4 S を e 或は f に位置させる方法と、g に位置させる方法とあり。

1) L. Pauling, J. Sherman, Z. Krist., 81, 1~29, 1932.

i) 2 Cu, CuAs を二同價點に, 4 S を(e)或は (f) に位置させる場合 この場合二同價點位置にある原子よりの反射濃度 F_{Cu} 値は

$$F = f_1 + (-1)^{h+k+l} f_1 \quad \text{in a)}$$

$$= (-1)^l f_1 + (-1)^{h+k} f_1 \quad \text{in b)}$$

$$= (-1)^k f_1 + (-1)^{h+l} f_1 \quad \text{in c)}$$

$$= (-1)^{h+l} f_1 + (-1)^k f_1 \quad \text{in d)}$$

となり, 4 S 原子を四同價點(e)或は(f)に位置さす時の F_s 値は

$$F = 2 f_2 \cos \theta_z l + (-1)^{h+k+l} 2 f_2 \cos \theta_z l \quad \text{in e)}$$

$$= (-1)^h 2 f_2 \cos \theta_z l + (-1)^{h+l} 2 f_2 \cos \theta_z l \quad \text{in f)}$$

なり。X 線反射濃度 ($h o o$) につきて見るに第二表第一段の如くなり, 上記 a, b, c, d の任意二つ宛の組合せ ab; ac; ad; bc; cd; と (e) 或は (f) との組合せは何れも 第二表第二段の計算値 F の如くなりて, 實驗との一致不良にして一見してかゝる構造が不可能なるを知り得べし。

ii) 2 Cu, 2(Cu, As) を(i)に於けるが如く配置し, 4 S を (g) に配置せしむるとき F_s 値は

$$F = 2 f_2 \cos (\theta_x h + \theta_y k) + (-1)^{h+k+l} 2 f_2 \cos (\theta_x h - \theta_y k)$$

となり, 第四圖中 200 及び 400 の F_s 値が共に負となりて最も實驗値に接近する可能性ある $\theta_x = 60^\circ \sim 65^\circ$ にとりても 第三表の如くなり, その他の反射

第 三 表

面 指 數			200	400	$\begin{Bmatrix} 600 \\ 305 \end{Bmatrix}$
I_{exp}			20	30	60
F_{calc}	θ_l	60°	84	62.8	79.2
		65°	76.9	74.3	76.5

注意 I は arbitrary scale.

を考慮しても説明不可能のもの多く, 2 Cu, 2(Cu, As) なる組合せが不可能なることを容易に知り得べし。

2) 4(Cu, As) 及び 4 S 上述の理由にて次に問題となるは

Cu 及び As を一團ととして四同價點に配置せしむる方法なり。この場合 4(Cu, As) 及び 4S を(e)及び(f)に配置せしむる場合と 4(Cu, As)を(e)或は(f)に, 4S を(g)に配置せしむる場合と 4(Cu, As)及び 4S を共に(g)に配置せしむる三つの場合あり。

$$i) \quad \begin{array}{ll} 4(\text{Cu, As}) & \text{in e)} \\ 4(\text{Cu, As}) & \text{in f)} \end{array} \quad \begin{array}{ll} 4S & \text{in f), 或は} \\ 4S & \text{in e).} \end{array}$$

の如き配置は何れも

$$F_{\text{Cu}} = 4f_1, \quad F_S = 4f_2$$

にして, I の i と全く同様の計算値となりその不可能なることを知る。

$$ii) \quad \begin{array}{ll} 4(\text{Cu, As}) & \text{in e) 或は in f)} \\ 4S & \text{in g)} \end{array}$$

の如き配置に於ては F は

$$F_{\text{Cu}} = 4f_1$$

$$F_S = 2f_2 \cos(\theta_x h + \theta_y k) + (-1)^{h+l} 2f_2 \cos(\theta_x h - \theta_y k)$$

となり, I の (ii) と同様の F 値を示し, これも亦不可能なることを知り得べし故に最後に残されたる Possible case は (iii) の場合のみにして, 即ち

iii) 4(Cu, As) in g) 及び 4S in g) に配置する方法にしてこれにつきての詳細は次の章を設けて述べべし。

Parameter の決定

この場合の k と l とは既に述べたる如く $b=Z$, $c=Y$ なる關係あるを以て, これに相當したる變換を施せば, 原子の座標は

$$4(\text{Cu, As}): m \frac{1}{2} p_1; \bar{m} \frac{1}{2} p_1; \bar{m} + \frac{1}{2} 0 p_1 + \frac{1}{2}; m + \frac{1}{2} 0 \bar{p} + \frac{1}{2},$$

$$4S: m_2 0 p_2; \bar{m}_2 0 \bar{p}_2; \bar{m}_2 + \frac{1}{2} \frac{1}{2} p_2 + \frac{1}{2}; m_2 + \frac{1}{2} \frac{1}{2} \bar{p}_2 + \frac{1}{2}.$$

にして, その F 値の式は

$$F = (-1)^k 2f_1 \cos(\theta_{x,1}h + \theta_{z,1}l) + (-1)^{h+l} 2f_1 \cos(\theta_{x,1}h + \theta_{z,1}l)$$

$$+2f_2 \cos(\theta_{x,2} h + \theta_{z,2} l) + (-1)^{h+k+l} 2f_2 \cos(\theta_{x,2} h + \bar{\theta}_{z,2} l)$$

にて表さる, この式にて $\theta_{x,1}=2\pi m_1$, $\theta_{x,1}=2\pi p_1$, $\theta_{x,2}=2\pi m_2$, $\theta_{x,2}=2\pi p_2$ なり。こゝに決定すべき4の parameter あり, 先づ c 方向の parameter $\theta_{x,1}$ 及び $\theta_{x,2}$ を決定すべし。

$\theta_{x,1}$ 及び $\theta_{x,2}$ の決定 $00l$ なる反射に對しては F 値は

$$F = 2f_1 \cos \theta_{x,1} l + (-1)^l 2f_1 \cos \theta_{x,1} l \\ + f_2 \cos \theta_{x,2} l + (-1)^l 2f_2 \cos \theta_{x,2} l$$

となり, 實驗に於ては 002 , 004 , 006 なる反射のみを得たるを以つて, これ等の F 値は

$$F = 4f_1 \cos \theta_{x,1} l + 4f_2 \cos \theta_{x,2} l$$

の如し, 第四表に見るに 002 は甚だしく濃度強く, 004 は中強, 006 は中位や

第 四 表

面倍數	002	004	006
$I_{\text{exp.}}$	100	55	40
F_{calc}	-140	87	54.8

注意 I は arbitrary scale.

るを以つて $\theta_{x,1}$ 及 $\theta_{x,2}$ は夫々 0° と

180° 附近に位置するか, 共に 0° 或は 180° の位置にあるか, 共に 90° 附近の位置にあるかの場合なることを想像するを得べし。

第四圖を見るに, かゝる條件を満足する θ の値は大體

$$\theta_{x,1} = 90 \pm 5^\circ, \quad \theta_{x,2} = 90^\circ \pm 20^\circ$$

となり, $\theta_{y,1}$, $\theta_{y,2}$ は夫々 18° 及び 0° なるを以つて ($0kl$) なる反射を考慮して詳しく計算の結果は

$$\theta_{x,1} = 82^\circ, \quad \theta_{x,2} = 72^\circ$$

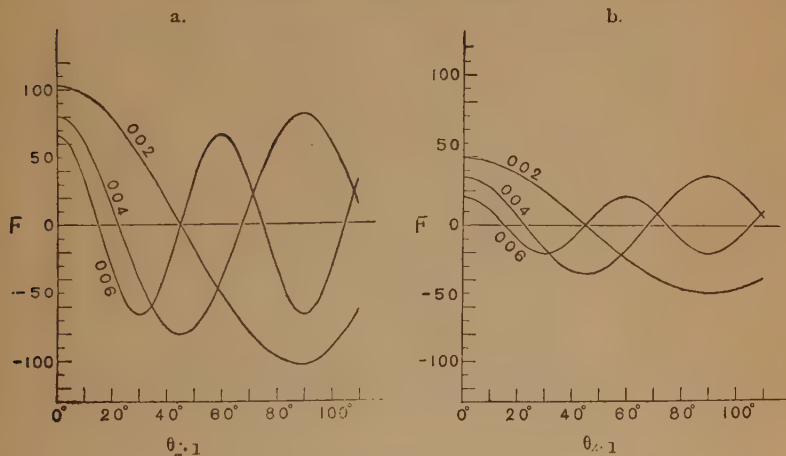
となり, その F 値は第四表に示すが如し。

$\theta_{x,1}$, 及び $\theta_{x,2}$ の決定 ($h00$) よりの反射は 200 , 400 , 600 が生ずるを以つてその F 値は

$$F = 4f_1 \cos \theta_{x,1} h + 4f_2 \cos \theta_{x,2} h$$

なり。〔010〕廻轉寫眞にては第五表に見る如く 200, 400, 600 及び 305 となり、〔001〕廻轉寫眞にては之等 $h00$ の反射と hko 重疊して 200, 100, 400,

第 四 圖



220, 600, 300 となれり。これ等の F 値は々夫

$$200 \quad F = 108.4 \cos 2 \theta_{x,1} + 46.4 \cos 2 \theta_{x,2}$$

$$400 \quad = 80.4 \cos 4 \theta_{x,1} + 35.2 \cos 4 \theta_{x,2}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 600 \quad = 58.8 \cos 6 \theta_{x,1} + 30.8 \cos 6 \theta_{x,2} \\ 605 \quad = 67.0 \cos 3 \theta_{x,1} + 30.7 \cos 3 \theta_{x,2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 200 \quad = 108.4 \cos 2 \theta_{x,1} + 46.4 \cos 2 \theta_{x,2} \\ 110 \quad = 108.4 \cos \theta_{x,1} - 46.4 \cos \theta_{x,2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 400 \quad = 80.4 \cos 4 \theta_{x,1} + 35.2 \cos 4 \theta_{x,2} \\ 220 \quad = 80.4 \cos 2 \theta_{x,1} + 35.5 \cos 2 \theta_{x,2} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 600 \quad = 58.8 \cos 6 \theta_{x,1} + 30.8 \cos 6 \theta_{x,2} \\ 330 \quad = 58.8 \cos 3 \theta_{x,1} - 30.8 \cos 3 \theta_{x,2} \end{array} \right.$$

となるを知るべし。

之等の條件を満足する如き $\theta_{x,1}$, $\theta_{x,2}$ の値を第四圖 a 及び b と殆んど同様にして $h00$ に對して用ひ得るものを作製したるものによるに 200 及び 400 を弱める如き $\theta_{x,1}$, $\theta_{x,2}$ の値は

$$1. \theta_{x,1} = 20^\circ \sim 40^\circ \quad \theta_{x,2} = 80^\circ \sim 100^\circ$$

$$2. \theta_{x,1} = 80^\circ \sim 100^\circ \quad \theta_{x,2} = 20^\circ \sim 40^\circ$$

なる範圍のものなるを知り、これを X 線反射の條件を用ひて詳しく計算するに

$$\theta_{x,1} = 38^\circ, \quad \theta_{x,2} = 95^\circ$$

なる値が最もよく計算値と實驗値との一致を良好ならしむるを知れり（第五表参照）。

第 五 表

	200	400	600	200	400	600
			305	110	220	330
$I_{\text{exp.}}$	15	30	60	70	40	50
F_{Calc}	-19.7	-38	$\begin{Bmatrix} -66.5 \\ -16 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -19.7 \\ -81.3 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -38 \\ 15.1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} -66.5 \\ 32 \end{Bmatrix}$

注意 I は arbitrary scale

第 六 表

	原子數	θ_a	θ_b	θ_c	x	z	y
Cu(As)	4	38°	82°	180°	0.106	0.228	0.500
S	4	95	72	0	0.264	0.200	0.000

以上求めたる parameter を一括して第六表として掲げたり、これ等の値を用ひて各反射面よりの濃度を計算したるものを實驗値と共に第七表 a, b, 及び c に示せり。之等を見るに多數の反射面につきて實驗と計算との一致は充分良好にして X 線反射濃度のみより論じて、こゝに求めたる構造は最も probable なるものと言ふを得べし。

第 七 表 a.

[100]廻轉寫眞よりの資料

hkl	sin θ	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	I (Obs.)	F (Calc.)
020	0.416	0.27	V.S.	124
040	0.438	0.55	M.	78.4
002	0.248	0.16	V.V.S.	-140
004	0.500	0.33	M.	87
006	0.755	0.49	M.	-57.8
011	0.245	0.16	absent	0
013	0.331	0.22	absent	+4
022	0.486	0.32	S.	-105.3
031	0.640	0.42	absent	+1
015	0.664	0.43	absent	-8
024	0.652	0.43	M.	72
033	0.732	0.48	absent	1.5
026	0.865	0.56	M.	35.8
042	0.875	0.57	M.	-70
017	0.909	0.60	V.W.	+15

第 七 表 c.

[001]廻轉寫眞よりの資料

hkl	sin θ	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	I (Obs.)	F (Calc.)
{ 200	0.243	0.15	S.	{ -19.7
{ 110				{ -81.3
{ 400	0.484	0.32	M.	{ -43
{ 220				{ 20.7
{ 600	0.726	0.47	V.V.S.	{ 66.5
{ 330				{ 32
{ 020	0.419	0.28	S.	{ 124
{ 310				{ 25.3
{ 040	0.839	0.55	M.	{ 78.4
{ 620				{ 60.2
{ 420	0.639	0.42	M.	{ 50.9
{ 510				{ 26.5
{ 130	0.873	0.57	M.	{ 52.6
{ 710				{ -14
{ 530	0.964	0.63	W.	{ +30.2
{ 240				{ -11.4
440				-13

第 七 表 b.

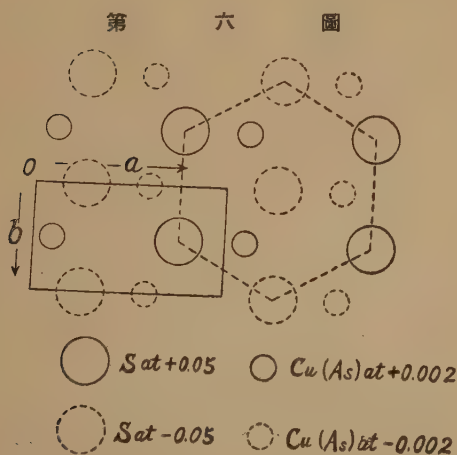
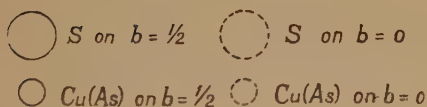
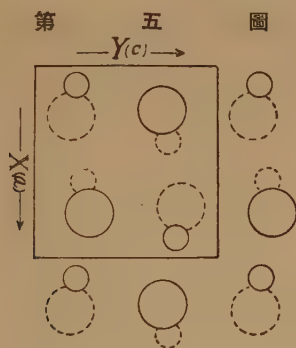
〔010〕廻轉寫眞よりの資料

hkl	sin θ	sin θ λ	I (Obs.)	F (Calc.)
200	0.238	0.16	W.	-20
400	0.478	0.31	W.	38
{ 600	0.722	0.47	M.	{ -66
{ 305				{ -16
002	0.249	0.16	V.V.S.	140
{ 004	0.497	0.32	M.	{ 87
{ 401				{ -47.4
006	0.754	0.49	M.	54.8
201	0.270	0.18	M.	-77
202	0.347	0.23	M.	10.5
103	0.400	0.26	M.	-30
{ 203	0.445	0.29	M.	{ 78.8
{ 302				{ -1.3
402	0.539	0.35	W.	38
204	0.552	0.36	V.W.	+5
403	0.609	0.40	M.	54
105	0.637	0.42	W.	29.35
502	0.652	0.42	W.	14.2
205	0.671	0.44	M.	-47
404	0.690	0.45	V.W.	-37.5
503	0.708	0.46	M.	35
602	0.766	0.50	M.	43
{ 405	0.793	0.52	V.W.	{ -19
{ 206				{ -17.5
306	0.837	0.54	V.W.	-8
{ 604				{ -7.4
{ 702	0.881	0.57	W.	{ 26.5
{ 107				{ 28.5
406	0.896	0.58	W.	35.8
207	0.912	0.59	W.	24
703	0.934	0.61	W.	-11.2
307	0.943	0.61	W.	7.4

結 晶 構 造 の 記 載

以上の如く求めたる結晶構造は第五圖に示したる (010) 面への投影圖によりても了解するを得べし。本構造は層狀格子と稱するを得ざるも、便宜上大約 $\frac{1}{4}C$ と $\frac{3}{4}C$ とに平行なる二つの平面的層に分けて考ふるを得べし。之等の各層は第六圖に示したる如く殆んど六方對稱を示す配置をとれり。こ

の事實は既に Laue 寫眞の對稱につきて述べたる所とよく一致せり。之等の各層内に於て各 metall イオンは 3S によりて殆んど一平面上に正三角形



的に囲まれ、各 S イオンも 3 metall イオンによりて正三角形的に囲まれる。但し、平面的にあらずして、低き三角錐を形成し、その底面と稜とのなす角

度は約 7° なり。その層内に於ける metall イオン間距離は 3.66, 3.66 及び 3.69 Å, S-S 間距離は 3.69, 3.69 及び 3.79 Å, metall-S 間距離は 2.16, 2.20 Å となれり。相隣接する層間の S-S 最短距離は 3.6 Å, metall-metall 間距離は 3.17 Å, metallS 間距離は 2.95 Å にして、構造全體を通じて S は 3.6~3.79 Å の最短距離を保ちて分布し、同様に metall も 3.17~3.69 Å の最短距離を保ちて一様に配置せり。

結 果 の 考 察

本結晶構造を見るに Cu に對する S の關係も S に對する Cu の關係も共に三配位をなして配置せり。かくの如き配位數を有する結晶構造に於ける原子(イオン)半径の實驗値も理論値も共に殆んど皆無にして之に關する數字的な議論をなす時期にあらず。

從來本礦物の化學式を $\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{As}^{\text{V}}\text{S}_4$ 或は $3\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{As}_2\text{S}_5$ と記載したりしが、本研究の結果單位格子中に Cu_3AsS_4 の一分子を含むことを知れるを以つて、分子量の最大限度は 394 となり Cu_3AsS_4 にて表すことの正しきを知れり。そのイオン狀態に關して從來専ら原子價の平衡のみを考へて Cu^{I} 及び As^{V} として取扱へるも、研究の結果は然らず Cu と As のイオン半径は殆んど相等ししき大きさのものなるを知れり。

四價原子 C, Si, Ge, Sn は tetrahedral bonds を有して金剛石型に結晶し SiC も四面體的配位構造をとりて結晶す、又之等と similar な原子配置をなす N^{I} , P^{I} , Al^- , Ga^- , Be^{-2} , Cd^{-2} , O^{+2} , S^{+2} 等も(第八表參照)結晶して

第 八 表

-3	-2	-1	0	+1	+2	+3
.....	Be-2	B-	C	N+	O+2
.....	Mg-2	Al-	Si	P+	S+2	Cl+3
Cu-3	Zn-2	Ga-	Ge	As+	Se+2	Br+3
Ag-3	Cd-2	In-	Sn	Sb+	Te+2	I+3

AlN (H: 閃亜鉛礦型), AlP (C: 金剛石型), GaP (C), BeO (H), BeS (C), CdS (C 及び H) 等の四配位構造をとることはよく知られたる事實なり, 更に CuCl (C), CuI (C), CuBr (C) 等の第 1 族副列のなすハロゲン化物が四配位構造をとることは注目に値す。次に炭素 C に於ても六方層狀格子をなす石墨型構造あり, CN も之に similar なる構造をとることは周知なり。

之等を見るに 閃亜鉛礦型構造と 六方纖維亜鉛礦型構造とをとり, 更に六方石墨型構造をとるものあり。CuS, CuSb₂S₄, CuBiS₂, Cu₃VS₄, CuFeS₂ 及び Cu₃AsS₄ の銅の硫化物を (Cu, M)₄S₄ なる型として見るとき 面白き關係を示せり, 先づ之等結晶の單位格子の大きさを見るに第九表の如き關係ありて甚だ類似の格子恒数を與ふるを知るべし。

第 九 表

	成 分	a	b	c	n	族 晶	S. G.	格 子 型
Covellite	Cu ₄ S ₄	3.80 6.57	3.80	16.4 16.4	1½ 3	hexagonal orthohexagonal	D _h 4	hexagonal layer st.
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	6.39	3.67	6.15	1	orthorhombic	V _h 12	pseudohex, st.
Germanite	Cu ₃ (Fe ₁ Ge) S ₄	5.29	1	regular	T _d 1	zincblende st.
Sulvanite	Cu ₃ VS ₄	5.750	1	regular	T _d 1	new type (similar to zincblende type)
Wolfsbergite	Cu ₃ Sb ₂ S ₄	6.00	3.78	14.45	2	orthorhombic	V _h 16
Emplectite	Cu ₂ Bi ₂ S ₄	6.12	3.89	14.51	2	orthorhombic	V _h 18
Chalcopyrite	Cu ₂ Fe ₂ S ₃	5.278	5.217	1	tetragonal	V _c 6	pseudoregular (zincblende type)

Sulvanite が閃亜鉛礦型に類似の 新型の結晶構造を呈することは既に述べたり。黄銅礦は殆んど等軸晶系に近き閃亜鉛礦型構造を呈す。Cu₂Sb₂S₄ 及び Cu₂Bi₂S₄ の結晶構造に於ては四配位構造が不完全ながら保たれ, これ等の構造の a-c plane の投影圖を見るに硫砒銅礦のそれに著しく類似し,

便宜上 $\frac{1}{4}a$ と $\frac{3}{4}a$ との二つの layer を假想し得るもこれらの layer よりの原子位置の隔りが Cu_3AsS_4 構造に於けるよりも甚だし。 Cu_4S_4 に於ては六方層狀格子を呈し、その Orthohexagonal unite の大きさは硫砒銅礦のそれに類似せり。

之等の事實を通觀するに $(\text{Cu}_4\text{M})_4\text{S}_4$ なる化合物の結晶は四配位或は之に甚だ近き結合をなして閃亜鉛礦或は纖維亞鉛礦型に類似の構造を呈し M に對する Cu の比が増加するに従ひ次第に偽六方の六方性を増加して遂には石墨型或は BN 型構造に見る如き層狀構造を呈するに至るを知るべし。既述の如く quadravalent の Cu^{+3} 自身は Cl^{+3} , Br^{+3} , I^{+3} 等の quadravalent イオンと結合して完全なる閃亜鉛礦型構造を呈す。

L. Pauling¹⁾ 及び J. C. Slater²⁾ は各獨立に波動力學方程式を用ひて分子及結晶中に於ける原子結合の様式及びその性質を論じて、其結合が covalence nature のものなるを結論せり。Ralph Hultgren は Chemical bonds の結合の様式を更に一般的に論じたり。

これによれば四配位構造をとる原子に於ては s 及び p 電子に對する eigenfunction が 1 つの tetrahedral eigenfunction の組を形成して、互に equivalent (力の大きさが同じで各軸の周りの rotation のみを異にする) で、その邊同志の挟む角度は $109^\circ 28'$ ($\theta = 19^\circ 28'$ $\phi = 180^\circ$) なることより結果することを述べたり。之等の結合せる bond は electron-pair bond 或は double, triple bond をなし、unpair bond によつて結合を生ずとなせり。これ等四面體的結合をとり得る原子同志及び同價のイオン同志(第八表參照)の結合する場合 4-4 配位の結合をとることは廣く實驗的に證明されたり。三種以上の

1) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 53, 1967, 1931.

2) J. C. Slater, Phys. Rev., 36, 57, 1930.

元素より形成される結晶に於ても上述の條件を満足するイオン間で valency の關係が満足すれば 4-4 配位構造をとり得る理なり。例へば CuFeS_2 に於ては Cu^{-3} , Fe^{-2} , S^{-2} なるとき等のイオンは皆 s 及び p 電子に對する eigenfunction が 4 つの tetrahedral eigenfunction の組を形成するを以つて 4-4 配位構造に對する條件は満足するも、このまゝにては valency の條件を満足せず實際の結晶に於て 4-4 は配位をなせるを以つて、この場合の Cu^{-3} は更に低いイオンの状態との間に resonance を起して valency を満足するものと考へざるを得ず。甚だ注意深く決定せる黄銅礦構造中には Fe-S と Cu-S との距離は共に 2.29 \AA にして本質的に差異を認め得ず。 Cu_3VS_4 にては Cu^{-4} , V^{+1} , S^{+2} なるとき閃亜鉛礦型構造をとり得る理なり、 Cu^{-3} 及び Cu^{-1} との間の resonance 或はその他の關係にて valency の關係が變化させられた結果閃亜鉛礦型に似て多少異れる新型構造をとれるものと考へざるべからず。若し s-p-quantisation が變化せざるときその原子(或はイオン)は互に 90° をなす equivalent bond を形成し、若し quantisation が變化するとき三つの強き bond は最大の tetrahedral angle までは變化をなす。更に一平面に最大 120° の角を挟むる equivalent bond eigenfunction を求むればその bond の強さは四面體の場合より僅かに弱きことを知る。石墨に於ては各 C は同一平面内にある 3 C によりて圍まれ、これらの 3 C の二つは 2 single bond にて他は double bond を形成し、これ等の bond は一平面上に $109^\circ 28'$ 及び $125^\circ 16'$ の角をなして横はるべきなり、且つ之等の bond は金剛石の場合の 4 single bond と殆んど同様の安定度を有す。

$\text{Cu}_2\text{Sb}_2\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ に於ては 4 bond の quantisation が變化して、3 strongest bonds と one weak bond とを生じて層狀に可成接近せる構造をとり Cu_3AsS_4 に於ては更にその變化の度強きものと言ふべし。3 Cu と As と殆んど同様の働きとなり、 Cu^{-3} , As^{+1} , S^{+2} の valency 關係は余程變化

せるものと考へざるを得ず。故に従來多くの硫化物につきて了解されたる如き單なる原子格子と考へ得ざるを知るべし。CuS に於ては Cu も S も共に同一平面にある如く bond を形成せるにあらざるやを思はしむ I. Oftedal が CuS_2 なる四面體配位をとれる所の層狀格子としたる點は再吟味の必要があるが如し。

要するに定性的なる X 線研究より一步を進めて X 線廻折濃度を 定量的に詳しく測定して本問題の解決を試みると共に赤外線分析等の手段によりて結晶體に於けるイオン化の状態等につきて結晶に關する知見を増進することは大切なりと思考す。終りに臨み本研究中絶えず御懇篤なる指導を辱うし御親切なる鞭撻を賜はれる神津先生に衷心より感謝す。(完)

本研究に使用したる結晶は主として當教室所藏のものなるも c 軸廻轉に使用せる針狀結晶は若林博士より惠與されたるものなり。猶本實驗の略終了せる後若林博士及び岡本要八郎氏より容易に得難き美品を惠與せられ又片山量平理學士よりは分析資料にあつべき資料を賜られたり。これ等の結晶は猶幾多の殘されたる研究問題に對し缺くべからざる貴重の資料なり。茲に謹みて諸氏の御好意に對し深謝の意を表す(神津)

日本礦物誌(第三版)資料(其の一)

東京帝國大學礦物學教室

日本礦物誌第三版は目下編纂中である。その編纂方針は第一版編著當時からのそれを踏襲し、單に諸家の本邦礦物に就いての研究を集録するのみでなく、必要に應じ資料を編纂者に於いて再検討することになつてゐる。そしてその實際に當つては從來の關係上主として當教室が、編纂諸氏の委嘱を受けて研究すること多く、又、進んで當教室の研究の結果を資料として提出することもある。

それらの資料は、礦物誌に採録される前に學術雜誌に報告し、大方の批評を仰ぐべきものであるから、之迄のもその長短輕重にかゝはず、他に一應の發表をつけて來たが、今後は事情の許すかぎり、本誌によることにし、こゝに「その一」を報告する次第である。斷はる迄もなく本稿に就いての責任は當教室にのみあつて礦物誌編纂會

の諸氏にないが、種々有益な暗示を同諸氏に負ふ所多いのは勿論である。

尙特に日本鑛物誌(第三版)資料として從來發表され又は發表の途にあるものは別記の通りである。

東京帝國大學理學部鑛物學教室

昭和 8 年 11 月

伊 藤 貞 市

1. T. Ito; Die Kristallisations-verhältnisse von Arakawait. (Zeit. Krist., 65, 305, 1927)
2. T. Ito and T. Shiga, Scorodite from Kiura Mine, Japan. (Min. Mag. XVIII, 130-136, 1932)
3. 片山信夫; 苗木産ガドリソ石結晶(地質學雜誌卷 40 卷, 493 頁, 1933)
4. 〃 荒川産閃亜鉛鑛結晶(同 40 卷, 609 頁, 1933)
5. 〃 神岡産閃亜鉛鑛結晶(同 40 卷, 610 頁, 1933)
6. 〃 足尾産黃鐵鑛結晶(同 40 卷, 664 頁, 1933)
7. 〃 小坂産銅藍結晶(同 40 卷, 665 頁, 1933)
8. 〃 伊豆土肥産濃紅銀鑛結晶(同 40 卷, 723 頁, 1933)
9. 〃 本邦産特異な黃銅鑛結晶(同 40 卷, 726 頁, 1933)
10. 〃 美濃苗木産ガドリソ石結晶續報(同 70 卷, 439 頁, 1933)
11. 〃 奈良縣針道峠産黃鐵鑛結晶(同 40 卷, 印刷中, 1933)
12. 〃 尾平産硫砒鐵鑛結晶(同 40 卷, 印刷中, 1933)
13. 〃 別子及び須崎産黝銅鑛結晶(地質學雜誌, 印刷中)
14. 〃 青森縣奥戸産硫砒銅鑛結晶(同上)
15. 〃 奥秩父産方解石結晶(同上)

16. 片山信夫, 兵庫縣竹野山鑛産方解石結晶

此度若林博士所藏の兵庫縣養父郡竹野鑛山産方解石結晶を觀察する機會を得た。それは第一圖に示す様な結晶で、徑數 mm のものから、大きいのは 2.5 cm に達する。測角の結果次の諸面から成ることが判つた。

$$e \{01\bar{1}2\} \quad t \{21\bar{3}4\}$$

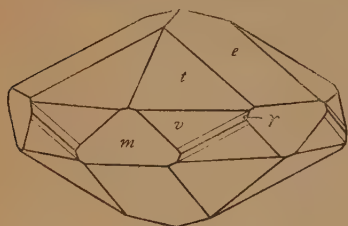
$$v \{21\bar{3}1\} \quad r \{53\bar{8}2\}$$

$$m \{10\bar{1}0\}$$

此の中 t 及び e が最も發達するが、t 面のみは白く不透明で且粗である。

c は之に反し最も良好な面であつて全く透明である。e から内部を窺ふと、t の不透明層は相當の厚さを持つてゐることが判る。v 及び r は $[1101]$ etc.

第 一 圖



竹野産方解石結晶

に沿ふて彎曲し、兩者の間に明瞭な稜を認めることは出来ない。反射測角器で觀察すると、v の位置に始まり r を中心とする前後 5° 位の間に不規則な多數の反射像が認められる。又 m はほゞに $[0001]$ 沿ふて彎曲し、之も前後 5° 位の間に不規則な多數の反

第 二 圖



竹野産方解石の實體式投影

射像が觀られる。

第二圖は竹野産方解石の實體式投影圖であるが、圖中太い線で示した部分は、連續反射の觀られる區域であり、太い破線はその下半球に於けるも

1) 別記資料 8 を見よ。

のである。又小さな點のぼつぼつ 描いてある所は、面の彎曲に 依る不規則な反射の觀られる所である。

17. 片山信夫； 岡山縣吉岡鑛山產方解石結晶

若林博士提供の方解石結晶の中に、岡山縣吉岡鑛山產のもので、第一圖に示すやうなものがあつた。一見 $m\{10\bar{1}0\}$ と $c\{0001\}$ から成るものゝやうで

第一圖



吉岡産
方解石

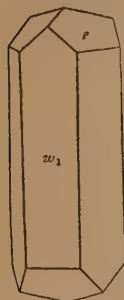
あるが、よく觀ると m と思つたものは交互に上方下方に向つて幅廣くなつて居り、明らかに菱面體であることが判る。 c は白色不透明で且粗であるから、劈開面 r を基にして、 r と問題の面 w_1 との成す角を、數個の結晶に就いて測定した。その結果は次の通りである。

	$r \wedge w_1$			$r \wedge r'$
1.	45° 5'	6.	13'	平均 74° 51'
2.	13'	7.	8'	最大值 74° 58'
3.	14'	8.	17'	最小値 74° 40'
4.	4'	6.	5'	測定數 18
5.	29'	平均	45° 11.	

此の測定値の精度を示す爲に、右側に之と平行に測定した 劈開角の測定値を示して置いた。今 Dana の System に示す値に依れば $c \wedge r$ は 44° 36' であるから、 c と w_1 との成す角は 89° 47' である。こゝに重要なことは、最大値と雖も 90° に達しないことゝ、 w_1 の反射像は c の方向へは不明瞭な尾を引くこともあるが、 m の方向へは極めて明確な境を示し、従つて此の測定値が實際よりも大き過ぎることはあつても、決して小さ過ぎることは無いといふことである。従つて 89° 47' といふ値の精度は如何であらうとも、此の面が m で無くて一つの急な菱面であることに變りはない。今 89° 47' といふ値に合ふやうな面指數を求めると次の様になる。

$$w_1 \{270.0\bar{2}70.1\}$$

第二圖



吉岡產
方解石

此の様に急な菱面體は未だ記載が無いやうであるから、こゝに新面として記載する。勿論 270 という數字に嚴密な意味があるわけではない。

又教室所藏の吉岡鑛山產方解石では、第二圖に示す様に w_1 と e とから成り立つてゐる。大いさは第一圖の型のものでは、徑數 mm. 長さ 1~1.5 cm. 第二圖の型のものでは、長さ數 mm 位のものから、大きいのでは、徑 2 cm, 長さ 3 cm 程のものもある。

18. 片山信夫：苗木產綠柱石結晶



苗木產綠
柱石結晶

綠柱石は一般に柱面のみを示して、頭の完全なものは稀である。今回觀察の機會を得た若林博士所藏の綠柱石は、徑 0.5 cm, 長さ 3.5 cm の淡綠色透明の結晶であつて、頭が完全である。測角の結果次の諸面より成ることが判つた。

$$c\{0001\}, \beta\{101\bar{1}\}, s\{11\bar{2}1\},$$

$$m\{10\bar{1}0\}, a\{11\bar{2}0\},$$

$$i\{21\bar{3}0\}, e\{5160\}$$

圖は結晶の頭部を示す。之等諸面の中、 i 及び e は、細い面として繰り返して現れて、 m 及び a に $[0001]$ に平行な條線を刻む。又 $[0001]$ 晶帶に沿ふては、連續反射が觀られる。

~~~~~  
評 論 及 雜 錄  
~~~~~

本邦産雲母族の瞥見

理 學 士 吉 木 文 平

雲母族礦物は造岩礦物中最も重要なものゝ一なれども化學成分の複雑なるためその研究困難にして暫く停滯の状態なりしが、近時 X 線應用の結果漸く新研究の擡頭するに至れり。神津教授は夙に雲母族の問題に關して意を致され當教室に於ては X 線的、光學的並に化學的に着々研究を進めつゝあり。筆者は曩に神津教授の指導の許に主として本邦産雲母族研究の一端として光學性質を測定し既に概報する所ありたり。一方雲母類の産狀並に母岩との關係等に就き今後の研究に資せんがため、主として本邦産雲母類の光學性質中特に屈折率の測定せられたるものを集録し、該資料の統計的考察により雲母族間の關係を窺はんと試みたり。

資料 朝鮮を含む本邦産雲母族礦物に就き光學性質の精密なる測定の行はるゝに至りしは漸く近年のことにして、從つて資料の數も比較的少くこゝに筆者の取扱へるものは約 170 余に過ぎず。そのうち 100 余は坪井教授の岩石學研究室其他の人々により發表せられし資料なれども、大部分は屈折率中 γ の値のみを測定せる結果なり。

又これ等資料は研究の目的上一地方或は同一岩相中に含まれたるものに偏したるを以て、岩種全般に互りて考察することは困難なり。第一表はこれら資料と當教室にて測定せるものとを白雲母、金雲母及び黒雲母に類別しそのうち最も多數を占むる黒雲母は母岩の岩種別に排列せり。引用資料の文献は茲に擧ぐるの煩を省き表中に測定者並に發表の年次を併記するに

止めたり。

資料の圖示 第一表の資料を處理するに當り 便宜上各雲母の母岩たるべ

第 一 表

I Muscovite

産 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
滋賀縣田上山	pegmatite	1.558	1.588	1.592	吉木(1933)
茨城縣峰寺山	porphyritic granite	1.559	1.591	1.595	" "
"	cordierite shell	1.594	1.597	" "
茨城縣日立礦山	pegmatite(?)	1.565	1.597	1.601	" "
福島縣石川町和久	pegmatite	1.565	1.597	1.603	" "
香川縣綾歌郡長炭村	composite gneiss(?)	1.598	1.601	" "
"	"	1.596	1.600	" "
"	"	1.597	" "
"	"	1.592	1.595	" "
"	"	1.589	1.591	" "
茨城縣筑波, 龍神山	metamorphosed sandstone	1.595	" "
"	clay slate	1.596	" "

II Phlogopite

産 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
朝鮮咸鏡南道端川面 北斗日面大新里	pegmatite(?)	1.546	1.584	吉木(1933)
朝鮮咸鏡北道甲山 礦山支山		1.552	1.588	" "
滋賀縣田上山	pegmatite	1.588	1.589	" "
朝鮮咸鏡北道長日面 上八洞	"	1.558	1.592	" "
滋賀縣田上山	"	1.595	" "
朝鮮安平北道	" (?)	1.563	1.597	" "
香川縣綾歌郡長炭村		1.558	1.595	" "

III Lepidomelane

産 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
福島縣石川町	Pegmatite	1.604	1.676	吉木(1933)
Miask. Ural,	"	1.607	1.681	" "

IV. Biotite

(in plutonic rocks.)

產 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
北海道天鹽上士別地方	biotite granite	1.648	大平(1929)
北海道日高國幌泉地方	"	1.642	" "
茨城縣筑波地方, 平澤	"	1.655	杉 (1928)
" 辻	"	1.655	" "
" 平澤石切場	"	1.648	" "
" 白 瀧	"	1.651	" "
" 峰寺山	"	1.653	" "
" 不動坂	"	1.648	" "
靜岡縣天龍川地方	"	1.695	坪井(1927)
福岡縣薄霧山	"	1.644	篠田(1928)
"	"	1.646	" "
"	"	1.646	" "
"	"	1.650	" "
"	"	1.652	" "
"	"	1.657	" "
奈良縣笠置地方	"	1.648	堀田(1928)
"	"	1.651	" "
"	"	1.652	" "
"	"	1.653	" "
"	"	1.654	" "
北海道日高東南端海岸	"	1.636	大平(1926)
"	"	1.628	" "
京都府(丹波)森本	"	1.672	津屋(1932)
日本海々底	biotite granite pebble	1.651	" "
島根縣安濃郡佐比賣村	biotite granite	1.639	吉木(1929)
茨城縣筑波峰寺山	porphyritic granite	1.591	1.652	" "
三重縣南牟婁郡木本町	biotite granite porphyry	1.673	佐渡(1933)
"	"	1.671	" "
三重縣南牟婁郡木本町	biotite granite porphyry	1.666	" "
"	"	1.670	" "
奈良縣笠置地方	Horb.-biotite granite	1.662	堀田(1928)
"	"	1.663	" "
"	"	1.664	" "
香川縣綾歌郡長炭村	schistose granite	1.656	吉木(1933)
"	"	1.660	" "
"	"	1.661	" "
長野縣北安曇郡木崎湖畔	soda-granite porphyry	1.660	富田(1928)
朝鮮咸鏡北道煙臺峰	alkaline syenite	1.667	市村(1931)
朝鮮江原道福辰山	nepheline syenite	1.614	1.671	1.672	坪井()

第一表 (續き)

IV. Biotite

(in plutonic rocks.) (承前)

産地	母岩名	α	β	γ	測定者 及年次
茨城縣筑波峰寺山	matrix of orbicular rock	1-556	1-608	吉木 (1933)
岩手縣北山形郡枇杷	granodiorite	1-588	1-657	" "
京都府綾部附近	pegmatite	1-629	杉 (1925)
岐阜縣可兒郡蛭川村	"	1-608	吉木 (1933)
北海道日高國幌泉地方	diorite	1-635	大平 (1928)
"	"	1-631	" (1928)
北海道天鹽國上士別地方	diorite dykes	1-664	" (1929)
"	"	1-651	" "
"	"	1-650	" "
"	"	1-642	" "
"	"	1-650	" "
"	tonalite	1-648	" "
"	"	1-650	" "
北海道日高國東南端海岸	diopside tonalite	1-638	" "
"	"	1-628	" (1926)
"	granite aplite	1-646	" "
京都府綾部附近	metamorphosed diorite	1-612	杉 (1925)
岩手縣鳥越	kentallenite	1-589	1-653	1-656	神津 (1914)
"	olivine-augite-biotite monzonite	1-656	近藤 (1930)
岩手縣鳥越地方	olivine-augite-biotite- monzonite	1-658	" "
"	"	1-669	" "
"	"	1-659	" "
"	"	1-662	" "
"	two-pyroxene-biotite- monzonite	1-672	" "
"	"	1-671	" "
"	"	1-673	" "
"	"	1-674	" "
北海道日高國東南端海岸	biotite-olivine-gabbro	1-599	大平 (1926)
" 幌泉地方	hornblende gabbro	1-630	" "
北海道天鹽國上士別地方	hornb.-biot.-gabbroic rock	1-631	" (1929)
"	"	1-625	" "
奈良縣笠置地方	schitose granite	1-645	堀田 (1928)

V. Biotite (in volcanic rocks.)

產 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
三重縣南牟婁郡木本町	biotite liparite (garnet bearing)	1.675	佐渡(1933)
"	"	1.676	" "
"	biotite-hyaloliparite	1.693	" "
"	"	1.681	" "
伊豆神津島	biotite plagioliparite Tenjō-san lava	1.668 (1.700)	津屋(1929)
"	Shiromama ejecta	1.664	" "
"	Kôbe-yama	1.664	" "
"	Takôdo-yama	1.656	" "
"	Juvenile ejecta	1.651	" "
"	ε-lava	1.661	" "
島根縣三瓶火山	biotite-hornb.-quartz andesite bomb	1.585	1.642	吉木(1929)
"	"	1.644	" "
"	"	1.640	" "
"	"	1.645	" "
"	"	1.644	" "
"	"	1.643	" "
"	"	1.645	" "
"	"	1.637	" "
"	"	1.655	" "
"	"	1.643	" "
"	grey lava	1.589	1.655	" "
"	"	1.666	" "
"	"	1.669	" "
"	"	1.670	" "
"	reddish lava (anomite)	1.597	1.703	" "
"	"	1.696	" "
"	"	1.708	" "
"	"	1.710	" "
"	"	1.711	" "
山口縣豐浦郡六連島	mica-basalt	1.557	1.605	" (1929)

VI. Biotite (in metamorphic rocks)

產 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
茨城縣筑波, 白瀧	qxenolith in granite	1.642	杉 (1927)
"	"	1.644	" "
"	"	1.652	" "
" 平澤	xenolith of biotite- plagidase rock	1.653	" "
"	"	1.652	" "
"	biotite fels in granite	1.647	" (1928)

第 一 表 (續き)

VI. Biotito (in metamorphic rocks) (承前)

産 地	母 岩 名	α	β	γ	定測者 及年次
"	"	1-648	" "
"	"	1-651	" "
"	"	1-655	" "
" 峰寺山	nucleus of orbicular rock	1-578	1-630	1-633	吉木(1933)
" "	matrix of orbicular rock	1-580	1-636	" (1933)
三重縣南牟婁郡木本町	Enclosure in liparite	1-662	佐渡(1933)
"	"	1-662	" "
"	"	1-667	" "
北海道駒ヶ岳火山	cordierite ejecta	1-642	吉木 1929
北海道天鹽國上士別地方	garnet-cord-biot.-hornfels	1-639	大平(1929)
"	cordierite-biot.-hornfels	1-633	" "
"	garnet-biot.-hornfels	1-646	" "
"	biotite-hornfels	1-636	" "
"	injection garni.-biotite hornfels	1-626	" "
"	biotite-hornfels	1-649	" "
茨城縣筑波地方龍神山	spotted biotite slate	1-634	杉 (1928)
" "	"	1-638	" "
" 波付岩	"	1-639	" "
" 杉澤不動	cordierite hornfels	1-639	" "
" 大坪	andalusite hornfels	1-639	" "
" 浅間山	"	1-639	" "
" "	"	1-643	" "
" 龍神山	hornfels derived from sandstone	1-638	" "
" 浅間山	hornfels derived from sandstone	1-639	" (1933)
" 平澤	sillimanite-biotite fels	1-643	" "
" 不動坂	pinite-biotite fels	1-642	" "
" 上青柳	"	1-639	" "
" 小野越	sillimanite biotite- cordierite fels	1-642	" "
" 佛生寺	"	1-644	" "
" 不動坂	biotite-fels	1-648	" "
" 平澤	"	1-637	" "
" 峰寺山	"	1-644	" "
" 富士山	"	1-645	" "
香川縣綾歌郡長炭村	contact metamorphosed rock	1-610	吉木(1933)
"	"	1-618	" "
"	"	1-638	" "
"	"	1-634	" "
"	"	1-607	" "

VII. Biotite in gneiss

産 地	母 岩 名	α	β	γ	測定者 及年次
島根縣隱岐島	gneiss	1-622	富田(1927)
"	garnet-biotite-gneiss	1-629	" "
"	"	1-630	" "
"	"	1-641	" "
香川縣綾歌郡長炭村	composite gneiss	1-648	吉木(1933)
"	"	1-605	" "
"	"	1-647	" "
"	"	1-643	" "
"	"	1-636	" "
"	"	1-644	" "

グマタイト、深成岩、火山岩及び變成岩の4部に分ち、屈折率 γ のみを縦軸上にとり、且つ同一岩型に屬する雲母を他型母岩と區別する爲めに異なる符號を附し、それらの概略分布領域を點線を以て區劃して母岩との關係を示さんと試みたるものは第一圖なり。

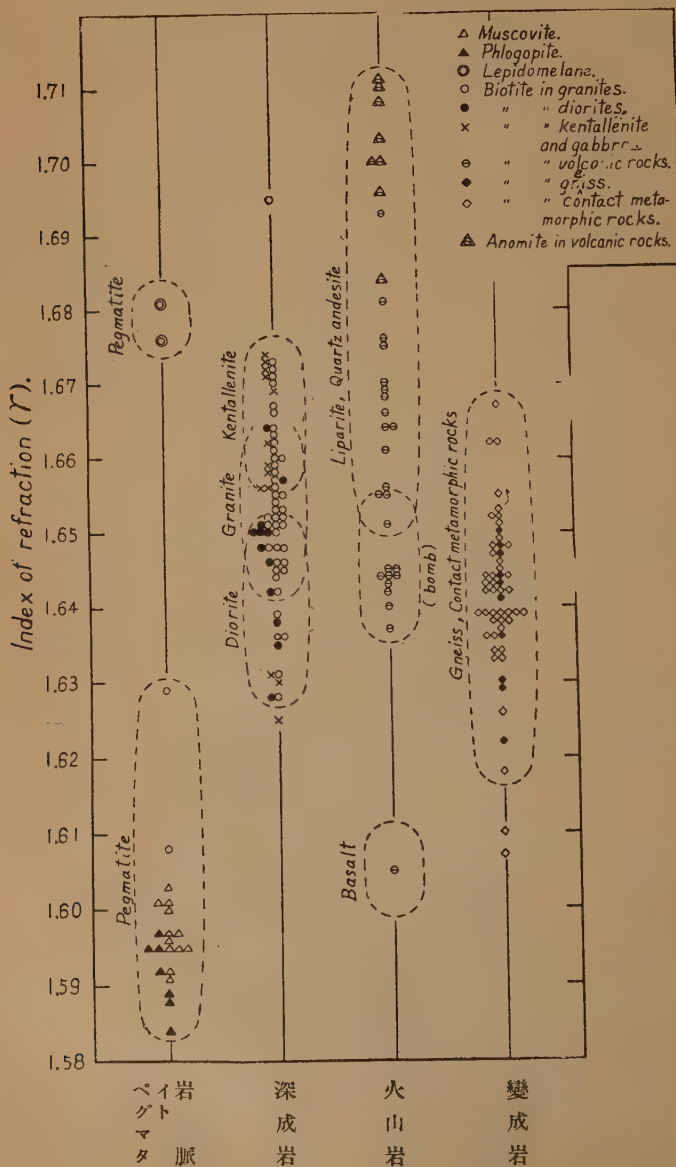
圖表解説 今第一圖上に示されたる若干の事實に就き解説を試みれば次の如し。

(1) ベグマタイトには雲母族中屈折率の低き種類なる phlogopite 及び muscovite の兩群と、屈折率の甚だ高き lepidomelane との兩端の存在するは興味あることなり。茲に muscovite とせるものゝうちには一部リシャ雲母に屬する zinnwaldite 等をも包含せり。ベグマタイト中の雲母類は一般に粗晶をなすは揮發成分の存在の許に於て結晶せるに因るものにして、従て雲母の成分上にもこの影響ありしは當然なり。

(2) 深成岩中花崗岩類には白雲母も存する筈なれども、資料不備の關係上茲には黒雲母のみを取扱へり。第一圖に就て見るにその光學性質は大體に於て前記ベグマタイトの兩端間の空缺部に相當せる範圍を占め、屈折率は連續的の一群を形成せり。

更に概括的に言へばその連續群中閃綠岩と kentallenites とに含まる黒

第 一 圖



雲母は兩端に位し、花崗岩類中の黒雲母は略その中間に跨り約 $\gamma = 1.65$ を中心として集中せる傾あるは注意に値す。然れども坪井教授は天龍川地方の花崗岩中に異常に高屈折率を有する黒雲母を記載せられしを以て母岩と黒雲母の性質とは必しも一律に論ずるを得ず。

(3) 本邦の火山岩中に伴はる、雲母族は殆んど黒雲母にして母岩としては流紋岩類及び石英安山岩を普通とし、特種の場合として玄武岩中に伴ふも、兩者の成生條件には自ら異なるものあり。

周知の如く黒雲母は intratelluric mineral なるを以て之を含む火山岩の噴出の際に遭遇する物理的條件の變化により黒雲母の光學性にも影響あるは當然なるべし。筆者等が三瓶火山熔岩中の黒雲母類に就き觀察せる所によれば化學成分上殆んど同成分と考へ得る石英安山岩に於て、冷却條件を異せる火山彈、灰色熔岩及び紅色熔岩とにより黒雲母の屈折率は階段的に高まれることを知れり。且つ異常に高屈折率を有する赤褐色雲母(anomite)は火山彈或は灰色熔岩中の比較的low屈折率種雲母を實驗的に加熱して生ぜしむるを得るものなり。

更に第一圖に於て見るに火山岩中の黒雲母は概して同岩のplutonic equivalent なる岩石中の黒雲母と屈折率は略對應するものなるが如きも、噴出狀態の影響によりて屈折率に變化を來し結局圖の如き廣き範圍を示すに至れるが如し。

本邦に於て玄武岩中に産する雲母産地の有名なるは六連島産にして、本雲母に關しては神津教授の詳細なる研究あり、同教授は之を phlogopitic biotite と呼べり。第一圖に於て本雲母は火山岩中の諸雲母とは著しき懸隔を有する低値を與へ、恰かもペグマタイト中の雲母類に對比すべき位置にあるは注意すべきことなり。

(4) 變岩成中特に接觸變成作用を蒙りたる岩石には所謂 contact biotite

を生ずることは極めて普通なり。この contact biotite は一般に火成岩中の黒雲母に比し低き屈折率を有するものと稱せらるゝも、第一圖に於ては變成岩中の雲母類は $\gamma=1.64$ を中心とせる一群をなし、火成岩中のものとの間には特に大なる懸隔は存せざるが如し。

尤も接觸帶に産する褐色雲母中には筆者最近の研究によれば phlogopite に屬し、從て屈折率も著しく低く、 $\gamma=1.60\sim 1.61$ 附近のものあり。もとより變成作用の物理化學的狀態は極めて複雑なるを以て生成する雲母類の性質にも自ら相當の變化を見るは必然的と稱すべく、これ圖に於て比較的廣き範圍を示す所以なるべし。

以上述べたる所は不充分の資料に就き極めて概括的考察を試みたるに過ぎざるも、今後の雲母族研究に際し若干の參考に供し得べし。

本稿を草するに當りて本問題を與へられ種々の助言を賜はりたる神津教授に對し深謝の意を表す。

會 告

來る 3 月 31 日本會第 6 年總會を仙臺市に開催、續いて 4 月 1 日まで、本會並に東京地質學會、地球學團、日本火山學會、日本地理學會との聯合講演會を開催すべし。

右講演希望者は講演題目、所要時間、並に氏名を來る 2 月 20 日までに、東京地質學會宛申込まれたし。

追て詳細は次號に通告すべし。

抄 録

礦物學及結晶學

3278, 輝蒼鉛礦につきて Peacock, M. A.

Stibnite の結晶につきては、その結晶學的及結晶構造上の研究あるも Bi_2S_3 につきてはそれ等の正確なる研究少く、Stibnite との同像關係を考ふる上にも、 Bi_2S_3 の正確なる研究を必要とせり。著者は Uyuni 近くの Tasna 産 Bi_2S_3 につきて結晶學的化學的研究をなせり、先づこれと paragenesis にある礦物につきて、次には數個の輝蒼鉛礦結晶につきて詳しく記載し、兩圓測角器によるそれ等の測定の結果を表示し、更に他の 6 産地のもの及び Stibnite と比較し、本産地のものにつきて斜方完面像晶族としその軸率を

$$a:b:c=0.9862:1:1.0493$$

とし、他の 8 産地の輝蒼鉛礦と本産地のものとの結晶面の發達の比較を表示したり。Gonyér 氏のなせる分析結果は

$$\text{Bi}=76.51, \text{Sb}=3.58, \text{S}=20.07$$

計=100.16 となれり。(Z. Krist., 86, 203~211, 1933)[高根]

3279, Chabazite のイオン交換と瓦斯收着 Rabinowitsch, E., Wood, W. C.

著者等は Chabazite (斜方沸石) の瓦斯收着の研究中その力弱き一種のあるを知れり。これは本礦の有する Ca^{++} が K^+ , Na^+ にて交換さるゝによるものと考へ、

Rü bendörfel 産斜方沸石を K, Na, Ca, Sr, Ba, Cd 等のイオンを含む液中にて 200 時間處理し、收着力とイオン含有量との關係を研究せり。處理後は原礦と比較して著しく收着力を異にし、殊に K 及び Na の場合に然り。但しこの現象は可逆的なり。この結果は次の事を示す、即ち Ca^{++} イオン ($r=1.06 \text{ \AA}$) の 1 個が 2 Na^{++} ($r=0.98 \text{ \AA}$) にて置換され原結晶内の空隙を減ずるがためなり。一方 Ca, Sr, Ba 等は ($r=1.06 \sim 1.43$) 大なる差異なく、原礦の 19% を越えず。(Nature, 132, 640, 1933) [吉木]

3280, 含水礦物の電氣導率測定 本欄

3307 参照。

3281, Carbonato tetrammine cobaltisulfate につきて Stock, L. W.

$(\text{Co}^{\text{CO}_3}_{\text{(NH}_2)_4})_2 \text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ の結晶は單斜半面像をなしその軸率は $a:b:c=1.1132:1:0.7030$, $\beta=98^\circ 39'$ にして (100) (010) 及び (102) に平行なる 3 つの劈開あり。光軸面は (100) に平行にして $\lambda=670.2 \mu\mu$ に對し $\alpha=1.5973$, $\beta=1.6210$, $\gamma=1.6221$, 光軸角は $24^\circ 10'$ にして光學性質なり (即ち $\alpha=c$, $\beta=a$, $\gamma=b$)。ラウエ寫眞は單斜對稱とよく調和し、その單位格子は $a=11.80 \text{ \AA}$, $b=10.60 \text{ \AA}$, $c=7.42 \text{ \AA}$, $\beta=98^\circ 39'$ にして、 $\rho=1.8816$ なるを以て上記分子の 4 個を含めり。空間群は C_2^1 なるを確めたり。(Z. Krist., 86, 42~52, 1933)[高根]

3282, Carbonato tetrammine cobalti perchlorate の結晶につきて

Stock, L. W.

$\left(\text{Co}_{\text{(NH}_4\text{)}}^{\text{CO}_3}\right) \text{ClO}_4$ の結晶を測角的に研究して、本結晶が斜方異極像晶族に属するを知り、その軸率は $a:b:c = 2.2136:1:0.8548$ にして、 (010) , (001) , (210) に夫々完全なる劈開を有するを知れり。光軸角約 40° , $\alpha=b$, $\beta=a$, $\gamma=c$ にして、ラウエ寫真によるも斜方結晶の有する對稱を示せり。その單位格子の大きさは $a=18.05 \text{ \AA}$, $b=8.10 \text{ \AA}$, $c=6.95 \text{ \AA}$ にして、 $\rho=1.8474$ なれば、本單位格子中に上記分子の 4 分子を含む。その X 線反射は C_{2v}^7 空間群に調和せり。(Z. Krist., 86, 270~279, 1933)[高根]

3283, NH_4HF_2 の結晶構造 Pauling, L.

斜方結晶 NH_4HF_2 の單位格子は $a=8.33 \text{ \AA}$, $b_0=8.14 \text{ \AA}$, $c=8.68 \text{ \AA}$ にして、4 分子を含み、その属する空間群は V_h^7 なり。その原子座標は

$$4 \text{ N in } 4g: \pm(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z); \pm(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, z)$$

$$4 \text{ F}_1 \text{ in } 4l: \pm(w, 0, 0); \pm(\frac{1}{2}+w, \frac{1}{2}, 0)$$

$$4 \text{ F}_2 \text{ in } 4h: \pm(\frac{1}{2}, u, v); \pm(0, \frac{1}{2}-uv, v)$$

$$z=0.560, w=0.142$$

$$u=0.132, v=0.135$$

なり。この結晶構造に於ては各 N は H-bond を通して 4 B に結合し、N-F 距離は 2.76 \AA なり。

各 F は 2 N 及び F に結合し F-H 距離は 1.184 にして HF_2 の直線形群 F-H-F なるものを形成す。(Z. Krist., 85, 380~391, 1933)[高根]

3284, Rinkite の結晶形及び化學式につきて Gossner, B., Kraus, O.

Rinkite は化學的結晶學的研究の結果、

初め J. Lorenzen によりて單斜晶系 $a:b:c=1.569:1:0.292$, $\beta=91^\circ 13'$, として取扱はれ、後 W. C. Brögger によりて Epidote に關係あるものとして取扱はれたり。著者等は顯微鏡的及びラウエ寫真廻轉結晶寫真によりて本結晶を斜方晶系と考ふことが適當なるを確め、單位格子の軸の長さよりその軸率を

$$a:b:c=3.257:1:1.316$$

となし、單位格子を $a=18.47 \text{ \AA}$, $b=5.67 \text{ \AA}$, $c_0=7.46 \text{ \AA}$ とせり。空間群を求めんとしたるも成功せざりき。移動群を Γ_0 と求めたり。その化學單位を求むる爲め Zoisite Ardennite の單位格子と比較し、之等のものに比し原子量の大なる元素を含みながら比較的輕きことを議論し、 $V=781.2 \text{ \AA}^3$, $\rho=3.46 \sim 3.458$ より、 $z \cdot M=1623$ にして單位格子中に四分子を含むものとするとき $M=406$ となりその化學式は



$\text{Ti}:\text{Ce}=1:1$ にして極少量丈 $\text{TiNa}+\text{F}=2 \text{ Ca}$ なる置換の可能なることを述べたり。(Centb. A., 369~374, 1933)

[高根]

3285, KFeS_2 と CuFeS_2 O'Daniel, H.

KFeS_2 及び KBiS_2 が實驗室にて作らることは已に 1869 年に R. Schneider によりて報告されたり、更に同氏はその K を Ag にて置換報告し、後 K を Cu にて置換して人工的に CuFeS_2 を作り得ることを報告せり。筆者は KFeS_2 の微小結晶を作りてその顯微鏡下の性質を記載し、更に粉末法及び廻轉結晶法によりてその

六方單位格子 $a=13.03$, $c=5.40$ $c/a=0.4144$ 中 $KFeS_2$ の 8 分子を含み, Giebescheibe の方法等を用ひてその D_{3d} 晶族に屬するを確めたり。之等の計算に必要な比重は比重法によりて 2.66 ± 0.012 と決定せり。Cu⁺ を含める溶液中に $KFeS_2$ の結晶を入れて $CuFeS_2$ なる基の置換を起さしめてその廻轉寫眞を求め從來のものとは一致することを確めたり。

(Z. Krist., 86, 192~202, 1933)[高根]

岩石學及火山學

3286. 玄武岩の熱水分解 Holler, K.

Grönland, Disko 島 Godhavn に於て、赤色の分解物が正規の玄武岩に漸移し居る所あり。かゝる状態のものが數層重疊せり。之を觀るに正規玄武岩と分解物との相違は主として、後者に laterit 様のものの存在にあり。玄武岩が熱水作用にて Laterisierung してかゝる赤色分解物を生成せるものなるべし。(Chem. d. Erde 8, 25~44, 1933)[渡邊新]

3287. Kammerbühl玄武岩の化學岩石學的研究 Jung, H.

Eger と Franzensbad との中間 Kammerbühl に玄武岩の露出あり。この附近の地質構造を明にし、又こゝに現はるゝ諸種の火成岩の化學岩石學的研究を行ひ、此等が theralitischen Magma のものに相當せることを見たり。成分礦物は Olivin, Augit, Melilith, (Glas), Magnetit, Chromit, Picotit, Nephelin 等にして、夫々の岩種の特長成分は Lapilli の Leucit, (braunes Glas), Schlacken, Leucit, Ha-

uyn; Bomben: Leucit, Hauyn; Blöcke Hauyn; Basaltische Lava: Biotit 等なり。尙ほ包裹物として雲母片岩, 石英等あり。此等の關係を研究して, Theralith/Magma より分化現象を論じたり。(Chem. der Erde 8, 48~57, 1933)[渡邊新]

3288. Derbyshire, Buxton 附近の Tholeiite 岩脈 Wolverson, F.

Derbyshire の石灰岩を貫ける Tholeiite 岩脈につき顯微鏡的觀察並に化學分析を行ひ、その Tholeiite なることを知れり。この岩脈中には dolomite 及び calcite よりなれる包裹物あり、低度の熱變質作用を受けたり。又砂岩質の包裹物あり、熱變質の作用を受けたる模様は見られず。白雲岩化する石灰岩包裹物は岩脈の貫ける石灰岩よりりしものなるべし。また Derbyshire には砂岩の露出はなきも、この砂岩質包裹物は石灰岩の下部に來るべき Mein Cwynyp の Carboniferous Basement の砂岩に極めて酷似し、Derbyshire 石灰岩の下方餘り深からざる所にこれに應ずる砂岩層のあるべき事を暗示せり。(Geol. Mag. 70, 314~422, 1933)[渡邊新]

3289. 石灰岩に稀き酸を作用せしめれる時に生ずる平行條線 Dun, P. H.

石灰岩及び石灰岩を稀鹽酸 (1:40) 中に短時間ひたせる時に、その表面に多くの平行條線の現はるゝことについては既に數氏の研究あるも、未だその真相を明にし得ず。此等の條線は成層面と必然的關係あるものにも非ず、又石灰岩の結晶面上に現はるゝ定方位の蝕像的條線とも異り、之を酸の中に入れたる時の岩塊

の位置に依るものにして、即液中にて下方に向へる面には最も明瞭に生じ、垂直なる面にはかすかにのみ現はれ、上面には全くなし。酸に作用する時 CO_2 ガスの發生あり、これが(稍傾きて)下方に向ける面に沿ひて一定方向に流るゝを觀る。これが條線成生の原因なるが如く思はるゝも尙研究の要あるべし。(Am. Journ. Sci. 26, 442~446, 1933)(渡邊新)

3290, 北 Rhodesia に於ける霞石-方曹達石-閃長岩の二新産地 Adams, F. D., Osborn, F. F.

資料の一つは霞石-方曹達石-閃長岩にして Selmeji の西 40 哩の地點よりのものなり、他の一つは霞石-方曹達石-閃長岩にして北部 Rhodesia の北東隅より採集せるものなり。而して兩者は互に 500 哩隔たれり。前者の薄片を Rosiwal の方法にて檢したるに重量%にして微斜長石 52% 及び曹長石方曹達石 21% Al - ae gine 14% 霞石 11% 副成分礦物 2% を得たり。本岩の化學成分はまた特異なるものにして、Binary Oxide は著く少く、 Al_2O_3 は $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$ より多量にして Al_2O_3 の aegirine 礦物中の Fe_2O_3 分子の一部を置換せるものならんと。即ち化學成分よりの Norm と、Mode とは著しく異なるれり、こはおそらく輝石分子の特種なるためなるべく、本輝石成分の今後の研究を要すと述べたり。尙本化學成分は Nyassaland の Utanjilva 近くの phonolith の成分と著しく類似し、兩者は 500 哩以上も隔たれども、恐らく同一岩石區か或はに密接互に類似せる二つの岩石區に屬せ

るものなるべしと。資料二は微斜長石、曹長石、霞石、方曹達石、Cancrinite、黑雲母、輝石等を含む有り。(Canadian I. Research, 6, 571~576, 1932)(河野)

3291, 岩石區としての南アフリカの Bushveld Niggli, P., Lombard, B.

全岩石區を(A)紫蘇輝石斑縞岩、(B)花崗岩 Felsit、(C)鹽基性より酸性に亘る岩脈及び岩瘤様侵入岩、(D)アルカリ噴出岩に分ち(A)は更に(1)基底帶 2 灰長石紫蘇輝石斑縞岩、輝岩、クロム礦床への變移帶(3)紫蘇輝石斑縞岩の主要中央帶(4)上部帶の四部分に分てり。各帶を通じ新たに 21 の化學分析を行ひ、其の他の舊分析を合し約 100 の岩石化學成分より本岩石區の岩石學的關係を研究せり。本地域の一般地質岩石的關係は以前の調査に依り既に知られたるものと假定し、主として次の二問題の解決を計れり。(1)紫蘇輝石斑縞岩体の下部より上部に至る迄化學的に系統的變化認め得らるゝや否や、(2)紫蘇輝石斑縞岩体の上部に乗れる酸性岩 Felsit, Granophyr、花崗岩との間に如何なる關係あるや。化學成分より Niggli 値を算出し、各帶の關係を求め、更に各帶相互間の關係をも諸種 Niggli diagram に依り求め、最後に Bushveld provinz に於ては、化學的關係に依り、花崗岩質岩漿の生成は、鹽基性岩漿よりの連續的分化過程の途にあるものなる事を明にせり。尙本地域のみならず、本論文の論議に引用せる他の地方に於ても、Assimilation は唯二次的のものにして結晶分化に従屬的役目を演ずるに止るものゝ如く見ゆと結

論せり。(Sch. Min. Petr. Mitt., 13, 110~186, 1930)(河野)

3292. Elbrus 山頂の石英安山岩に就て Mickey, I. Ja.

本岩は斑晶として斜長石、黒雲母、輝石、玄武岩質角閃石、磁鐵礦等を含有せり。又本岩の化學分析をも行ひ Loewinson-Lessing 氏の計算に従へば、 $1.40 \text{ RO} \cdot 1 \text{ R}_2\text{O}_3 \cdot 6.67 \text{ SiO}_5$, $\alpha=3.03$, $\beta=35$ R_2O : $\text{RO}=1:1.45$ を得、Niggli の計算に従へば $a1=29.41$, $fm=29.91$, $c=18.92$, $alk=21.77$, $si=253.27$, $h=1.39$, $k=0.25$, $mg=0.36$ $c/fm=0.63$ $q=66.18$ $a1-fm=0.5$ の値を得たり。尙 Elbrus 山岩石の他の 8 個の古き化學分析と本分析成分を合して平均値を算出して、Loewinson-Lessing 及び Niggli の値を算出し、之を Daly の 30 個の平均値の石英安山岩の成分より算出せる Loewinson-Lessing と Niggli の値との比較を行へり。Loewinson-Lessing の値にては、同氏の古き石英安山岩の Typenformel を假定すれば、本 Elbrus の石英安山岩は Daly 氏の 30 個平均の石英安山岩よりより近似し、 α のみ僅かに隔たれり。即ち Elbrus 石英安山岩は石英安山岩の純粹なるものと考へらる。Niggli 値に於ては Elbrus 石英安山岩は Daly の 30 個の平均値に比し fm 高し (Zbl. A., 302~314, 1933)(河野)

3293. 浅間火山の二三の熔岩の岩石學的研究 津屋弘達。

信濃國浅間火山は外輪山なる黒斑山 (2402 米) 牙山、劍ヶ峰 (2280 米)、其カルデラの東側に偏して噴出せる中央火口丘

前掛山 (2521 米) 及び前掛山の山頂火口内に噴出し、現在活動しつつある火口丘 (2542 米) より成る三種の所謂 somma volcano なり。此火を山構成する岩石は主として中性の安山岩にして、所謂 bandaite に相當せるものなるが、其他に化學成分上石英安山岩に相當せる比較的酸性の岩石見出し得らる。此酸性の岩石は前掛山東腹の無限谷に露出する黒曜石質熔岩と浅間山の寄生火山と考へらるゝ小浅間山の熔岩なり。本文に於ては含橄欖石複輝石安山岩なる黒斑山熔岩、湯ノ平熔岩、及び含橄欖石紫蘇輝石安山岩なる天明熔岩昭和 4 年 9 月抛出火山彈及び角閃石複輝石石英安山岩なる無限谷黒曜石、小浅間山熔岩の六種類につき、顯微鏡的性質及び化學的性質を述べ之等の岩石相互の岩石學的關係に就きて述べたり。即ち各岩石の總化學成分、及び光學恒數より、斑晶の化學成分を推定し、之を總化學成分より差引き石基の近似化學成分を算出し、總化學成分及石基化學成分の variation diagram を作圖せり。圖に於て若し岩石の總化學成分がその成生されたる溶液よりあまり隔たらざれば、總化學成分の圖上に示す位置は、石基成分變化線より珪酸量の低き側ならざるべからず。斯の如き傾向は Al_2O_3 , K_2O , Na_2O には認めらる。こは斜長石斑晶の略その成生當時の位置に止るを示せり。然るに mafic 礦物はある岩漿液より直接に凝結せるものより、その量少量なる如く見ゆ。尙安山岩と石英安山岩は冷却時の早期に於て分離し、別々の liquid line of descent に従ひ

導かれしものなるべしと。(地震學, 11, 575~594, 1933)〔河野〕

3294. Mount Royal の霞石-閃長岩及び pegmatite Finley, F. L.

Mount Royal の igneous succession 中二つの明瞭なる霞石-閃長岩岩漿の出現あり。舊期霞石-閃長岩に明かに屬するもの及び新期霞石-閃長岩に明かに屬するものは各分離して記載せるが、其の他記載せる多數の型の内兩者何れにかは屬すべきものならんも、その關係の明瞭ならざるものあり、之等は多く霞石-閃長岩-pegmatite, nordmarkite pegmatite, Soda-rich monzonite, syenite 及び shokinite と essexite の中間なる porphyry 等なり。最後に此等岩石7個の化學分析を掲げたり。(Canadian J. Research, 2, 231~248, 1930.)〔河野〕

3295. 二次的火山現象 Liatsikas, N.

1925~1926年に於ける、Dafni 火山爆發に際し、Georgalas, Réck, 及び著者の三氏は第一回噴出の經過に引續ける二次的火山現象に就き報告せり。之と同様な現象は Santorin 火山の 1866~1867 の活動に際し、主として Georgioskuppe の周圍に二次的火山成生物が觀察せられ、特に形態構造、成因に於て著しく類似せり。Rittmann は 1930 年に Vesuv の火口に於て斯の如き二次的流動の發生せるを記載し、又同氏は 1928 年に於ける Ätna 火山の爆發に際しても、特有なる二次的 Boc-eken 及び Strome を觀察せり。斯の如く今迄に Sekundär-vulkanismus は各地に於て數多觀察し居らるゝに係らず、その流出口

に於ける後期形態成生相としての狀態及び意味につきては等閑視せられ居れり。總べての岩漿型の場合に於けるより進める系統的研究は重要な問題の如く見ゆと述べたり。(Zbl., A. 314~315, 1933)〔河野〕

金屬礦床學

3296. 礦脈の形成と礦液の壓力との關係 Wandke, A.

著者は Mexico の Guanajuato 礦山の礦床を久しく研究し、同礦脈は hypogene deposit の特に金、銀等を伴ふ vein type によく見らるゝものにして、礦脈中母岩の小塊を包含し、且つ石英、紫水晶、carbonate gangue 等が規則正しく band を示す。著者は從來礦脈の成因について考へられし種々の説を考察せしが、その何れもが此の場合には適合せず、たゞ著者の主張せる如く open fissure を流れし上昇礦液がその solution pressure によりて vein wall を現在の幅に擴げてそこに礦脈礦物を沈澱したるものなるべしと論ぜり。(Trans., Am Inst. Min. Met. Eng. 291~304)〔中野〕

3297. 北海道の金礦 松坂将々。

本道に於ける金、銀、砂金等の産地の地質礦床の大略を述べれば、金銀礦床は主として第三系、古生大統、石英粗面岩、安山岩等の裂罅を充填せる石英礦脈中に胚胎す。之等の礦脈の特徴は、第三系及石英粗面岩地帯に於けるものは金の含有量比較的大にして、且品位の變動最も少なく、之に安山岩を伴ふ地帯に於けるものは銀

の含有量多く、品位の變動中位にして又之に滿俺を伴ふこと多し。古生大統及花崗岩地帯に於けるものは金の含有量極めて高きことあるも銀の量少なく且つ品位の變動最も大なるが如し。

砂金は砂礦床に近き水成岩特に古生層火山岩等の中にある含金石英脈より其根源を發するものと思はれ、之が河川によりて運搬せられて現在の礦床を作る。砂白金は本道を南北に走る中央脊梁山脈に露出せる蛇紋岩地帯に其源を發する沿岸地帯の洪積統及沖積統中の砂礫中に層狀をなして存在するものにして、その成因は蛇紋岩及橄欖岩中に微量の副成分として存在せしものが風化霽爛、流水等の作用にて集積せられたるものなるべし。本編には之等地質礦床の他、北海道礦業の沿革、礦產額、礦區、礦山の操業概況等に就て詳述せらる。(日本礦業, 414~423, 昭8)[中野]

3298, 輝蒼鉛礦の結晶構造に就て 本欄 3271 參照。

3299, West Devon 地方の銅礦床
Barclay, F. C. T.

礦床はは粘板岩と basic dyke rock より成れる地方に於て花崗岩の stock あり。礦床はこの stock 近くに現出し、その主要なる礦脈は主に花崗岩の邊緣に之と平行に走ると云ふ。著者は更にこのうちに今迄見逃されし錫礦の存在することを指摘せり。(Roy. Geol. Soc. Cornwall., 16, 157, 1931., Ref. Metal u. Erz., 30, 392, 1933)[中野]

3300, Oregon 州 Sampeter 地方礦脈

の zonal relation. Hewett, D. F.

東部 Oregon 州 Sampeter 地方の礦床は此附近一帯を覆へる粘土質の地層を貫通せる Serpentin 及 gabbro 中に存在する礦脈にして、この含金硫化礦石を運ぶ石英脈は之を3つの type に分つ事を得ると云ひ、且つその各々が zonal arrangement をなせりと云ふ。著者はこの各々の礦脈及各礦物につきて詳述せり。(Am. Inst. Min. Met. Eng., 305, 1931., Ref. Met, n Erz., 20, 393, 1933)[中野]

石油 礦 床 學

3301, 水の移動による石油移動速度の影響 Porter, W. W.

California の Casmalia 油田は1917年日産400~500樽の石油と少量の水を產出したるも1918年の春に至り突然45%に達する水量の増加を示し、1925年に全く之を廢井となしたり。然るに其後1931年に開井したるに何等の操作を加ふる事なしに經濟的に復活するに至れり。當油田の石油は8~9°A. P.I.の比重を有し水より重きも地下溫度に於ては11~12°となり、水より軽く背斜軸に於て水の上部に存すものと信ぜらる。斯の如く水の急激なる増加及び減少は次の事實を示すものと推定せらるゝものなり、即(1)地下水は定層位に存するものにあらすして、各油井にて其位置の異なる事、(2)水の侵入は構造と關係なき事、(3)水の増加は產油の大なる帶に明に關係を有する事なり。以上の事實より當油田の產油の盛衰は次の如く考ふるを得可し、即ち初め石油の吸出しによ

りて背斜軸に於ける一部の石油及地下水位が上昇し遂には水の量を増したるものと信ぜられ其後5ヶ年間に於て他部の石油及び水が開鑿當時の位置に變じたるものなる可し。(B. Am. A. Petrol. Geol, 17, 1133~1136, 1933)[八木]

3302. 脂肪類より石油の生成 Syever, W. F.

脂肪類は有機組織の内最も安定なるものにして、石油は之等のものより成生せられたるものと推定せらる。純粹なる炭化水素を bomb 中にて熱するときは數種の炭化水素と瓦斯体とを生じ、この逆反應は行はれざるものなり。炭化水素は高温に於ては不安定にしてその分解速度は mono-molecular law に従ふものなり。飽和炭化水素を熱するときは不飽和炭化水素を生じ、之等は molecular rearrangement をなし飽和の環狀炭化水素を成生す。尙一層熱したるものゝ成生物は重合或は再結合して環狀又は iso-openchain の炭化水素を生ず。脂肪類の炭化水素移過は低温にして且環狀炭化水素成生に適當なる高壓にて起り得るものと推定せらる。(B. Am. A. Petrol. Geol., 17, 1251~1267 1933)[八木]

3303. Shearing pressure による瀝青物の油化 Rand, W. P.

Shearing pressure による瀝青物の油化に就いては、既に Hawley 及其他によつて發表せられ、その結論によれば、Shearing を受けたるものと、然らざるものととの抽出量は前者が多少大なるもその量は量的には重要にあらず、Shearing による抽

出量の變化は認め難きものなり。筆者が本研究に於て行ひたる實驗結果によれば油母頁岩中の瀝青物が熱によりて變化す可き量及び性質は次の3つの factor に影響せらる可きものなり。即ち温度、加熱時間及び有機物の容積と加熱によりて生ずる瓦斯に都合のよき孔度の容積との比によりて左右せらる可きものなり。

(Bull. Am. A. Petrol. Geol, 17, 1289~1251, 1933)[八木]

3304. 裏日本石油地帯に於ける地殻運動の影響 大村一藏。

筆者の裏日本と稱するは北海道壽都灣以西より青森、秋田、山形、新潟、長野に至る石油地帯をなり。この石油地帯には第一期第二期の2回の著しき地殻變動が認めらる。第一期地殻變動は越後の七谷層秋田の女川層沈積後頃より初り前者の寺泊層後者の船川層沈積末期頃迄繼續し、其結果隆起及び沈降區域に分たれたり。即ち沈降區域は重視せらる可き石油地帯にして之を津輕、秋田、新庄、信越の4に分たる。第二期地殻變動は越後の白岩層秋田の笹岡層の沈積末期に始り魚沼統或は鷹巣統の上部が最も著しき運動を受けたり。而して後期の運動にどりて石油礦床成生に適當なる構造を形成せられたるものなり。(石油技術協會誌, 1, 19~26, 1933)[八木]

3335. 秋田縣南秋田の地質 大橋良一。

筆者は南秋田郡の地質に就きて詳述せり。この地方の地質系統を第三系第四系に分ち、第三系を舊成統(三帶に分つ)新成統(六又は八帶に分つ)に分類し尙第四

系を數島統（三種の岩石相に分つ）、現代統（四種の岩石相に分つ）に分類し、各層の岩質及び含油層の位置に就きて述べる。猶地体構造に就いても詳述せられ黒川、道川、濁川、旭川は皆背斜上にあり、豊川及び男鹿島東部油田は背斜に關係なき斷層構造に基く油田なりとせられたり。〔齊報時報、80, 81, 1~17, 1~16, 1933〕〔八木〕

窯業原料礦物

3206, 堯土珪酸耐火物の物理化學論叢

Sosman, R. E.

本論叢はSosman氏の主宰にかゝり、次の諸氏の執筆を収めたり(I) C. E. Warren氏は複雑珪酸鹽に於ける珪素及びアルミニウムの役割と題し、近年X線廻折法により決定せられし珪酸鹽の性狀に關する一般的結論並にSi及びAlの結晶化學的概念を實例によりて説明せり。(II) W. H. Taylor氏は珪線石及び類似物質の構造と題し、主に氏の研究にかゝる藍晶石、珪線石及び紅柱石に就きて述べ、更に珪線石とムライトとの關係に就き述べたり。(III) M. E. Nahmais氏はボーキサイト及びムライトと題して最近氏がボーキサイト加熱協に就き行へるX線的研究の結論を述べた。〔Jour. Amer. Ceram. Soc. 16, 412~422, 1933〕〔吉木〕

3207, 相律狀態圖集編 Hall, F. P., Insley, H.

窯業に於ける製造過程中熔融及び結晶作用を理解易からしむ目的を以て、著者等は先づ相律論に於て使用せらるゝ術語

の定義を説明し、又基本成分系の結晶經路を概述したる後、現在までに發表せられたる平衡狀態圖中主に珪酸鹽工業と關係深き珪酸鹽系並に耐火性酸化物を含む系の狀態圖111個を複製編纂し、各々につき文献の出所を併記せり。更に化學成分と光學的恒數間の關係圖、主として礬土及び長石を含む系に就てはゼーゲル錐變形溫度並びに耐火性諸酸化物の熔融度圖を並載して參考に便せり。〔Journ. Amer. Ceramic Society, 16, 459~567, 1933〕〔吉木〕

3208, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCl}_2\text{-KCl}$ 系 佐藤知雄。

本研究は既に抄録せる鹽浴研究の第三報なり。先づ CaCl_2 の變態點及び熔融點を熱分析により測定し夫々 927° 及 963° を決定せり。 $\text{CaCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 系には化合物 $\text{CaCl}_2\cdot\text{NaCO}_3$ を生じ、これは 730°C に於て融解し不混和性の2液相に分離す。 CaCl_2 及び Na_2CO_3 と本化合物の間には夫々 640° 及び 606°C に共融點あり。次に $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ 系には化合物 $2\text{KCl}\cdot\text{CaCl}_2$ を生じ、其融點は 670°C なり。本化合物と CaCl_2 及 KCl の間には夫々 655° 及 665°C に於て共融點を存す。三成分系狀態圖を熱分析により行へる結果によれば2個の三元共融點と一個の包共融點あり、其成分及び溫度は次表の如し。

	三元共融點		包共融點
溫 度	365°C	542°C	580°C
Na_2CO_3	50Mol. %	14Mol. %	19Mol. %
CaCl_2	10 "	57 "	42 "
KCl	40 "	29 "	39 "

〔金屬の研究, 10, 448~463, 昭8〕〔吉木〕

石 炭

3209, 骸炭生成の機構 (VI) Gray-King assay に於けるタール及び水分 (Liquor) の測定 Brewin, W., Mott, R. A.

Gray-King assay に於てタール及び水分の分離方法を改良せるものなり。即ち液体捕集管 (Liquor tube) を繰り返し、クロロホルムにて處理し、油性物質即ちタールをクロロホルム液として分離し、更に水分 (Liquor) 溶中に残れるクロロホルムを空氣浴中にて 70°C に 30 分間乾燥空氣々流を通じ加溫し驅逐して水分を測定し之をタール水分量より控除しタールを測定するにあり。猶ほクロロホルムを驅逐する際空氣流とともに氣化せる水分は CaCl_2 管にて普通の如く捕集し逸散を防ぐものとす。(Fuel, 12, 239~242, 1933) [鶴見]

3210, Gray-King assay に於けるタール及び水分 (Liquor) の測定に就て King, J. G.

Brewin 及び Mott 兩氏が「骸炭生成の機構」第6に於て Gray-King assay に於けるタール及び水分の測定方法を不正確なりとして改良法を考案し發表せるに對し著者は上記の二氏が試みたる所謂 Gray-King の分離法は著者の制定せる標準法に非ざるために誤謬を生じたりとなし、同 assay 施行者は Fuel Research の Technical Paper に記したる標準法(a及びb)に準據すべきなりと述べたり。(Fuel, 12, 293, 1933) [鶴見]

3211, 機械的方法にて石炭の試料を作製する實驗室裝置 Dawe, A., Potter, N. M.

實驗室用石炭試料作製器 "Caseade" Sampler の構造, 使用方法及びこの装置により多量の石炭より分別せる各部分の灰分量を測定し裝置の機能を吟味せるものなり。(Fuel, 12, 313~319, 1933) [鶴見]

3212, 骸炭の性質と作製方法との關係に關する研究(その1) Müller, W. J., Jandl, E.

頭書の關係を研究する爲に嚴密なる條件下に標準骸炭を作製し、その CO_2 に對する還元性を測定せり。試料石炭は Wiener Gaswerk の混合炭にて、骸炭の作製條件は大別して二種類とするを得べし。一つは豫め作成溫度まで加熱せる爐中にて焼成する方法にて、他は常溫より $100^{\circ}/10 \text{ min}$ の速度にて作成溫度まで上昇せしめ一定時間焼成する方法なり。

かく二つの方法にて作成せる標準骸炭の作成溫度並に時間と還元性との關係は次の如し。

作成溫度, 作成時間及び還元性間の關係は連續的の空間面を形成し、この面關形は作成方法により著しき差を生ず。大体の傾向は次に示すが如し。

作成溫度低ければ焼成時間の還元性に及ぼす影響輕微にて、溫度高き程又時間長き程還元性を減ず。

作成方法の影響は特に重大にして徐々に加熱焼成せる骸炭の還元性は急加熱により焼成せるものより常に大なり。

(Brennstoff-Chem. 14, 341~347, 1933.)

[鶴見]

本 會 役 員

會長 神 津 倣 祐

幹事兼編輯 渡邊萬次郎 高橋 純一 坪井誠太郎

庶務主任 吉木 文平 會計主任 高根 勝利

圖書主任 八木 次男

本 會 顧 問 (五十音順)

伊木 常誠	石原 富松	小川 琢治	大井上義近	大村 一藏
片山 量平	金原 信泰	加藤 武夫	佐川榮次郎	佐々木敏綱
杉本五十鈴	竹内 維彦	田中錦秀三	徳永 重康	中村新太郎
野田勢次郎	平林 武	保科 正昭	松本 唯一	松山 基範
松原 厚	若林彌一郎	井上禧之助	山田 光雄	

本誌抄録欄擔任者 (五十音順)

上田 潤一	加藤謙次郎	河野 義禮	鈴木廉三九	瀬戸 國勝
高橋 純一	高根 勝利	鷗見志津夫	中野 長俊	根本 忠寛
八木 次男	吉木 文平	渡邊萬次郎	渡邊 新六	

昭和八年十二月廿五日印刷

昭和九年一月一日發行

編輯兼發行者

仙臺市東北帝國大學理學部内
日本岩石礦物礦床學會

右代表者 吉 木 文 平

印 刷 者

仙臺市教樂院丁六番地
鈴 木 杏 策

印 刷 所

仙臺市教樂院丁六番地
東北印刷株式會社
電話 287番・860番

入 會 申 込 所

仙臺市東北帝國大學理學部内
日本岩石礦物礦床學會
會 費 發 送 先右 會 内 高 根 勝 利
(原券仙臺 8825番)

本 會 會 費

半ヶ年分 參圓 (前納)
一ヶ年分 六圓

賣 捌 所

仙臺市國分町
丸善株式會社仙臺支店
(振替仙臺 15番)
東京市神田區錦丁三丁目十八番地
東 京 堂
(振替東京 270番)本誌定價(郵稅共) 一部 60錢
半ヶ年分 豫約 3圓30錢
一ヶ年分 豫約 6圓50錢
本誌廣告料 普通頁1頁 20圓
半年以上連載は4割引

The Journal of the Japanese Association of Mineralogists, Petrologists and Economic Geologists.

CONTENTS.

- Microscopic characters of artificial copper-tellurides, and
some comparisons between artificial and natural
copper telluridesM. Watanabé, R. H.
Crystal structure of enargite (2)K. Takane, R. S.
Contributions to the 3rd edition of Wada's "Minerals
of Japan" (1).....Mineralogical Institute, Tokyo Imp. University.
Editorials and Reviews:
Some considerations on the occurrence of mica
in Japan.....B. Yoshiki, R. S.
Abstracts:
Mineralogy and Crystallography. Bismuthinite etc.
Petrology and Volcanology. Hydrothermal decomposition
of basalt etc,
Ore deposits. Ore deposition in open fissures formed
by solution pressure etc.
Petroleum deposits. Influence of speed of migration of oil
on water encroachment, etc.
Ceramic minerals. Physico-chemical discussions on
alumino-silicic refractory substances etc.
Coal. Mechanism of cokes formation etc.
Notes and News.

Published monthly by the Association, in the Institute of
Mineralogy, Petrology, Economic Geology,
Tohoku Imperial University, Sendai, Japan.